

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF

## **THESE**

présentée à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Département de Génie des Procédés  
Option: Génie Electrochimique

Pour l'obtention du diplôme de

## **DOCTORAT D'ETAT**

Par  
**Laid TELLI**

## **THEME**

**PERFORMANCES ELECTRIQUES ET  
ELECTROCHIMIQUES DE SMECTITES :  
APPLICATION AUX CAPTEURS ET AUX  
GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES.**

**Soutenu le 17/12/ 2007, devant la commission d'examen:**

D. Benachour	Professeur à l'université de Sétif	Président
A. Hammouche	Professeur d'Enseignement Supérieur-Hanovre	Rapporteur
N. Chellali	Professeur au C.U. de Bordj Bou Arréridj	Examineur
B. Saïdani	Professeur à l'université de Béjaia	Examineur
L. Zerroual	Professeur à l'université de Sétif	Examineur
J. Miché-Brendlé	Professeur à l'UHA Mulhouse	Membre invité



à la mémoire de ma chère mère,

à mon père,

à ma femme et mes sœurs,

à la mémoire de Brahim



## Remerciements

Ce travail a été proposé et dirigé par Mr. Abderrezak Hammouche, Professeur d'enseignement supérieur. Je lui exprime ici toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, ses compétences scientifiques, ses précieux conseils et ses encouragements qu'ils m'a apportés tout au long de ce travail. Je ne peux oublier Mr. Rik W. De Donker Directeur de l'ISEA (Institute for Power Electronics and Electrical Drives, Aachen University of Technology, Germany), ainsi que les chercheurs de cet institut, pour leur accueil et leur aide.

Je dédie ce travail à la mémoire de Brahim Brahimi, Directeur du Laboratoire des Matériaux Inorganique (LMI) à l'époque, qui m'a initié à la recherche sur ce sujet. Monsieur Abdallah Merrouche s'est, par la suite, chargé de la direction du laboratoire. Je lui adresse mes vifs remerciements pour son soutien, ses conseils et son intérêt envers ce travail.

Une bonne partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) de Mulhouse, je remercie son Directeur Joël Patarin de m'avoir accueilli. Je remercie sincèrement les Professeurs Ronan Le Dred et Jocelyne Miehé-Brendlé pour avoir accepté de co-diriger ce travail durant la période de mes stages au laboratoire, leurs encouragements et leur disponibilité. J'exprime aussi ma sympathie à l'équipe des argiles, en particulier à Julien Parmentier.

Je remercie vivement Monsieur Djaafar Benachour, Professeur à l'Université Ferhat Abbas (UFA) pour avoir accepté de présider le Jury.

Messieurs Larbi Zerroual, Professeur à l'Université Ferhat Abbas (Sétif), Boualem Saïdani, Professeur à l'Université A. Mira (Béjaia), Nacerdine Chellali, Professeur au Centre Universitaire de B.B.A. ont accepté de faire partie du Jury, je les remercie.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel et tous les gens qui sont passés (chercheurs, thésards, techniciens, secrétaires, etc.) au laboratoire LMI, au laboratoire LMPC et au département de génie des procédés de l'UFA pour leur aide et pour tous les bons moments passés en leur compagnie. Je cite particulièrement Karim, Louwanda, Mohamad, Mohamed, Michel, Olivier, Marc, Maguy, Laure et Ludovic, Mr. Baron, Anne-Catherine, Josiane, Chouia, Abdellah, Mekki.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont aidé indirectement à mener à bien ce travail. En particulier, je pense à Habiba.



# Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I. Etude de l'hydratation de la montmorillonite-H.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Etude bibliographique.....</b>	<b>5</b>
I.1.1. Classification .....	5
I.1.2. Structure des smectites.....	6
I.1.3. Caractéristiques des smectites .....	9
a) Propriétés diélectriques de la montmorillonite .....	9
b) Caractéristique d'hydratation de la montmorillonite .....	10
I.1.4. Objectif .....	10
<b>I.2. Protocole expérimental.....</b>	<b>11</b>
I.2.1. Préparation de la montmorillonite-H .....	11
I.2.2. Techniques de caractérisation .....	13
<b>I.3. Résultats et discussion .....</b>	<b>14</b>
I.3.1. Analyse thermique différentielle .....	14
I.3.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	16
I.3.3. Quantification de l'eau d'hydratation par analyse thermogravimétrique.....	19
I.3.4. Conductivité électrique .....	22
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>27</b>
Références .....	28
<b>Chapitre II. Etude d'une électrode indicatrice de pH à référence interne "tout solide" à base de montmorillonite-H.....</b>	<b>31</b>
<b>II.1. Etude bibliographique .....</b>	<b>31</b>
II.1. 1. Mesure de pH des solutions.....	31
II.1. 2. Electrode de pH à membrane en verre .....	31
II.1. 3. Electrode de pH à référence interne "tout solide" .....	32
II.1. 4. Objectif.....	33
<b>II.2. Procédure Expérimentale.....</b>	<b>33</b>
<b>II.3. Résultats et Discussion.....</b>	<b>35</b>
II.3.1. Optimisation de la composition de la masse active .....	35
II.3.2. Effet de l'hydratation de la masse active.....	37
II.3.3. Temps de réponse.....	38
II.3.4. Application: titrages acido-basiques .....	39
<b>II.4. Conclusion.....</b>	<b>41</b>
Références .....	42
<b>Chapitre III. Elaboration de nouveaux matériaux d'anode pour générateurs "tout solide" : Zn/ montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>45</b>
<b>III.1. Etude bibliographique.....</b>	<b>45</b>
III.1.1. Introduction .....	45
III.1.2. Générateurs électrochimiques protoniques "tout solide" .....	46
III.1.3. Les électrolytes solides conducteurs protoniques .....	47
III.1.4. Matériaux de cathodes pour générateurs protoniques "tout solide" .....	47
III.1.5. Matériaux d'anodes pour générateurs protoniques "tout solide" .....	48

III.1.6. Objectif .....	48
III.2. Procédure expérimentale .....	49
III.2.1. Synthèse .....	49
III.2.2. Techniques de caractérisation physico-chimique .....	50
III.2.3. Préparation des cellules et caractérisation électrochimique.....	50
III.3. Résultats et discussion .....	52
III.3.1. Diffraction des rayons X .....	52
III.3.2. Analyses thermiques.....	52
III.3.3. Caractéristiques de décharges.....	55
III.3.3.1. Optimisation de la composition de la masse active négative .....	55
III.3.3.2. Mécanisme de la réaction anodique .....	58
III.4. Conclusion .....	61
Références .....	62

## Chapitre IV. Synthèse et caractérisation d'une nontronite pour générateurs électrochimiques .....

IV.1. Etude bibliographique .....	65
IV.1.1. Introduction.....	65
IV.1.2. Smectites ferrières, nontronites.....	65
IV.1.3. Structure des nontronites .....	66
IV.1.4. Composition chimique de la nontronite.....	67
IV.1.5. Caractéristiques des nontronites .....	68
IV.1.6. Modèles pour le mécanisme de réduction de $Fe^{3+}$ en $Fe^{2+}$ dans la nontronite .....	69
IV.1.6.1. Réduction et oxydation du fer structural .....	69
IV.1.6.2. Modèle de Roth et Tullock .....	70
IV.1.6.3. Le modèle de Stucki et Roth .....	70
IV.1.6.4. Le modèle de Gan et al. ....	71
IV.1.6.5. Modèle de Manceau et al.....	72
IV.1.6.6. Modèle de Drits et Manceau .....	76
IV.1.7. Application des nontronites dans le domaine de l'électrochimie.....	78
IV.1.8. Synthèse de minéraux argileux de type nontronite.....	79
IV.1.9. Objectifs .....	79
IV.2. Protocole expérimental.....	80
IV.2.1. Synthèse hydrothermale.....	80
IV.2.2. Diffraction des rayons X.....	82
IV.2.3. Analyses thermiques .....	82
IV.2.4. Spectroscopie Mössbauer .....	82
IV.2.5. Spectroscopie d'impédance .....	83
IV.2.6. Préparation des cellules et caractérisation électrochimique.....	83
IV.3. Résultats et discussion .....	83
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	84
IV.3.2. Analyse chimique de l'argile de synthèse.....	86
IV.3.3. Analyse par spectroscopie Mössbauer .....	87
IV.3.4. Etablissement de la formule Structurale du matériau synthétisé .....	88
IV.3.5. Analyses thermiques .....	90
IV.3.6. Etude de l'hydratation de la nontronite de synthèse .....	92
IV.3.6.1. Analyse thermique différentielle .....	92
IV.3.6.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	93

IV.3.6.3. Quantification de l'eau d'hydratation par analyse thermogravimétrique .....	95
IV.3.7. Conductivité électrique.....	97
IV.3.8. Caractérisation électrochimique .....	99
IV.4. Conclusion .....	107
Références .....	108

**Chapitre V. Elaboration de nanocomposite polypyrrole- nontronite pour cathode de batterie au lithium .....** 113

V.1. Etude bibliographique .....	113
V.1.1. Introduction .....	113
V.1.2. Générateurs au lithium .....	114
V.1.2.1. Principe de fonctionnement d'un générateur au lithium.....	115
V.1.2.2. Electrode négative .....	115
V.1.2.3. Electrolyte .....	117
V.1.2.4. Electrode positive .....	118
V.1.3. Polymères conducteurs .....	119
V.1.3.1. Le polypyrrole.....	119
V.1.3.2. Synthèse du polypyrrole .....	119
V.1.3.2.1. Mécanisme de polymérisation .....	119
V.1.3.2.2. Synthèse chimique .....	120
V.1.3.2.3. Synthèse électrochimique.....	121
V.1.4. Nanocomposites argile-polymères.....	121
V.1.4.1. Définitions .....	121
V.1.4.2. Elaboration des nanocomposites.....	123
V.1.4.2.1. Polymérisation in situ.....	123
V.1.4.2.2. Mélange en solution.....	123
V.1.4.2.3. Intercalation en fondu.....	124
V.1.4.2.4. Formation in situ .....	124
V.1.4.3. Nanocomposites à base de polymères conducteurs .....	124
V.2. Protocole expérimental .....	125
V.2.1. Synthèse du nanocomposite polypyrrole-nontronite.....	125
V.2.2. Caractérisation .....	126
V.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	126
V.2.2.2. Spectroscopie IR à Transformée de Fourier.....	126
V.2.3. Réalisation des cellules électrochimiques .....	127
V.3. Résultats et discussion.....	128
V.3.1. Diffraction des rayons X .....	128
V.3.2. Analyses thermiques.....	130
V.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	131
V.2.4. Spectroscopie IR à Transformée de Fourier.....	132
V.2.5. Caractérisation électrochimique .....	133
V.2.5.1. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel.....	134
V.2.5.2. Décharge galvanostatique.....	136
V.2.5.3. Etude par spectroscopie d'impédance .....	141
V.4. Conclusion.....	145
Références .....	146

**Conclusion générale .....** 151



# **Introduction générale**



## Introduction générale

Le domaine des générateurs électrochimiques fait l'objet d'une activité de recherche croissante sous la pression des enjeux économiques. La production mondiale des générateurs électrochimiques (systèmes primaires: piles et secondaires: accumulateurs) ne cessent d'augmenter de manière significative d'année en année, en raison des besoins croissants en sources d'énergie pour des applications "grand public" telles que l'électronique portable et le véhicule électrique. Il s'agit d'une recherche pluridisciplinaire impliquant la chimie du solide, la métallurgie, la science des matériaux (y compris la physicochimie des polymères et des carbones) et l'électrochimie. Les limitations actuelles sont clairement identifiées, il convient cependant de souligner que la plupart des difficultés rencontrées pour rendre ces systèmes plus performants se ramènent à des problèmes de matériaux. En effet, il ne serait pas envisageable de traiter le sujet du stockage et de la transformation électrochimique de l'énergie en dissociant totalement les aspects matériaux et systèmes.

Les performances d'un générateur électrochimique (batterie) se trouvent étroitement liées aux propriétés intrinsèques des matériaux des électrodes et de l'électrolyte le constituant. A côté des accumulateurs au plomb ou Ni-Cd bien connus, deux technologies émergent. Il s'agit de technologies "nickel - métal hydrure, Ni-MH" et des technologies à ions lithium. Au travers de ces deux systèmes, nous illustrerons les travaux de recherches associées d'une part, à la modification de matériaux existants en jouant sur leur composition chimique, morphologie et chimie de surface et, d'autre part, à l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolytes plus performants. C'est dans ce contexte que mon travail de thèse se situe dont l'objectif est la modification et l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrodes et leurs applications dans des systèmes électrochimiques. En effet, le remplacement de l'électrolyte liquide ( $H_2SO_4$  ou KOH) par un électrolyte non aqueux (solide ou organique) constitue un des développements les plus notables de ces dernières années. Cependant, malgré les avancées considérables dans ce domaine, de nombreux défis persistent, particulièrement dans le "design" des accumulateurs de future, dictés par la miniaturisation incessante de l'électronique portable.

Parmi les matériaux susceptibles de trouver une application dans le domaine de l'énergie en tant qu'électrolyte, la montmorillonite présente les caractéristiques nécessaires à savoir: une conductivité ionique élevée à température ambiante, une stabilité thermique et une bonne tenue aux potentiels oxydants et suscite par conséquent un intérêt incontournable.

Les minéraux argileux conviennent très bien à de nombreuses applications, notamment dans les générateurs et les capteurs électrochimiques. Etant donné que ces matériaux sont peu coûteux, abondants, non toxiques et leur processus de préparation s'achève par des méthodes simples, ils seront certainement attrayants. Le but fondamental, de cette étude, est d'utiliser convenablement les propriétés physico-chimiques de ces minéraux argileux dans des systèmes électrochimiques.

Il est connu que la conductivité de l'argile est fonction de la concentration en porteurs de charges mobiles (protons) et leur mobilité. Elle dépend en fait étroitement de la nature des cations compensateurs de déficits électriques et structuraux et de la teneur en eau dans le minéral. Dans le but d'améliorer la conductivité d'un tel matériau, par augmentation de la concentration en porteurs de charges, un traitement d'une montmorillonite sodique (Origine: Maghnia, ouest de l'Algérie) par des solutions d'acide chlorhydrique a été effectué. L'hydratation du matériau influe considérablement sur la conductivité et l'étude de cet effet fera l'objet du premier chapitre de la thèse. Ce traitement préserve les propriétés structurales de l'argile et conduit à un matériau de type montmorillonite protonée (désignée dans le manuscrit par l'acronyme "montmorillonite-H") de conductivité protonique élevée. L'utilisation de ce matériau protonée en tant qu'électrolyte dans un système électrochimique protonique "tout solide" a été réalisée avec succès [1].

Le deuxième chapitre est dédié à une première application de la montmorillonite-H dans la référence interne composite "tout-solide" d'une électrode de pH. Par ses caractéristiques remarquables, la montmorillonite-H améliore la conductivité ionique à l'intérieur de la masse active de la référence interne et l'échange ionique à l'interface membrane de verre-masse active. Ceci contribue à l'amélioration des performances du capteur en terme de stabilité, de reproductibilité et de temps de réponse. Les mesures effectuées, en régime dynamique, en utilisant cette électrode de pH sont comparées à ceux obtenues avec une électrode de verre conventionnelle [2].

La montmorillonite-H possède une conductivité ionique élevée qui en fait une candidate potentielle pour être utilisée comme matériau d'électrolyte solide dans un générateur électrochimique protonique. La compatibilité de l'échange protonique entre la montmorillonite-H et les électrodes est confirmée dans le chapitre I. Dans ce type de générateurs, le choix de l'anode n'est pas toujours facile et les matériaux candidats sont limités ainsi que leurs performances. En effet, le matériau anodique d'un générateur électrochimique

protonique idéal doit assurer un approvisionnement de protons au cours de la décharge; les matériaux d'anode utilisés sont des hydrures ou des sels hydratés associés à des métaux. Dans le cadre de la recherche d'une anode performante, pour cette application de la montmorillonite-H, nous avons opté, dans le troisième chapitre, pour l'élaboration et l'étude d'une nouvelle électrode négative composite à base de zinc. Le choix de l'élément Zn est justifié par ses caractéristiques uniques à savoir: faible coût, non-toxicité, grande disponibilité et haute densité spécifique. Le sel hydraté associé au zinc dans l'anode permet à la fois l'échange des ions  $H^+$  avec l'électrolyte solide conducteur protonique (montmorillonite-H) et la réception des cations  $Zn^{2+}$  résultants de l'oxydation du Zn, à des potentiels négatifs stables et durables [3].

Puis nous nous sommes orientés, dans le quatrième chapitre, vers l'exploration de la possibilité d'utilisation d'une smectite en tant que matériau d'électrode (cathode). Notre choix est porté sur un matériau argileux de synthèse de type nontronite (pôle ferrifère de la montmorillonite-beidellite). La présence du couple redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  de potentiel positif associée aux propriétés d'insertion en font un matériau potentiellement intéressant en électrochimie. La voie de synthèse permet simultanément d'avoir des matériaux constitués de phases pures et plus riches en métaux de transition. L'emploi de cette nontronite de synthèse associée à l'anode composite de zinc (étudiée dans le chapitre III) et à la montmorillonite-H (étudiée dans le chapitre I) a montré une réactivité électrochimique remarquable en termes d'insertion des protons suite à la réduction des ions  $Fe^{3+}$  de structure lors des décharges [4,5]. Néanmoins, le principal verrou de ce matériau est sa faible conductivité électronique. L'amélioration de cette caractéristique par intercalation d'une substance conductrice est à envisager.

Dans un souci d'amélioration de la conductivité électronique de la nontronite de synthèse, utilisée comme cathode pour générateurs électrochimiques, des nanocomposites, constitués par un polymère conducteur électronique intercalé dans l'espace interfoliaire de la nontronite, sont étudiés dans le cinquième chapitre. Le but principal de cette partie est de combiner les propriétés des minéraux argileux attrayantes et les propriétés électrochimiques et électroniques des polymères. Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs électroniques qui a l'avantage d'avoir une conductivité élevée, une bonne stabilité dans les conditions ambiantes et garde cette stabilité pendant une longue période dans ces conditions. Il peut être cependant combiné avec des particules inorganiques (la nontronite de synthèse dans notre cas) pour produire des particules hybrides organique-inorganiques ou nanocomposites. Le

polymère forme une matrice conductrice améliorant considérablement la conductivité de l'électrode en réduisant la résistance de contact entre les particules. Ce nanocomposite a été caractérisé par différentes techniques et utilisé comme matériau de cathode de générateurs à anode en lithium. Les performances de cette cathode sont largement supérieures à celles de la nontronite de synthèse avant le processus d'intercalation.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

- [1] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahim, Solid State Ionics, 184 (2002) 103.
- [2] L. Telli, B. Brahim, A. Hammouche, Solid State Ionics 128 (2000) 255.
- [3] L. Telli, A. Hammouche, B. Brahim, R.W. De Donker, J. Power Sources 103 (2001) 201.
- [4] L. Telli, J. Miehé-Brendlé, J. Parmentier, R. Le Dred, A. Hammouche, 2<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français des Argiles, 3 Avril 2003, Orléans (France).
- [5] L. Telli, A. Merrouche, J. Miehé-Brendlé, J. Parmentier, A. Hammouche, 6<sup>ème</sup> CAFMC, 30 et 31 Oct 2006, Béjaia (Algérie).

# **Chapitre I**

## **Etude de l'hydratation de la montmorillonite-H**



## Chapitre I. Etude de l'hydratation de la montmorillonite-H

### I.1. Etude bibliographique

#### I.1.1. Classification

Les minéraux argileux sont les constituants de base des matériaux argileux bruts. Leur structure cristalline, à quelques exceptions près, se compose de couches (d'où les termes silicates lamellaires ou phyllosilicates) arrangées fermement dans des feuillets structuraux. Les couches sont formées soit par des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , notées par l'abréviation "T", soit par des octaèdres, par exemple  $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ , abrégées par "O". Les feuillets individuels sont composés de deux couches (minéraux 1:1 ou TO), trois (2:1 ou TOT) ou quatre couches (2:1:1 ou TOTO). L'intérieur des tétraèdres et des octaèdres contient des petits cations métalliques (T:  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; O:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ...), leurs sommets sont occupés par des oxygènes et certains entre eux sont connectés aux protons (OH). Tous ces éléments structuraux sont arrangés pour former un réseau hexagonal dans chaque couche. On distingue les différents groupes d'argiles, en plus par leur nombre de couches tétraédriques et octaédriques, par le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions isomorphes, le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, la charge de la maille et le type de cation compensateur. Ainsi, différents modèles de classification des phyllosilicates sont appliqués. Le tableau I.1 présente les sept groupes des minéraux argileux cristallins classés selon la charge du feuillet, le rapport T:O et la formule structurale [1].

Tableau I.1. Classification des phyllosilicates selon la charge du feuillet, le rapport T:O et formule structurale [1].

Groupe	Charge du feuillet	Rapport T:O	Sous groupe	Formule structurale
Kaolinite, Serpentine	0	T:O = 1:1	Kaolinite	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			Serpentine	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Mica	$\leq 2$	T:O = 2:1	Illite	$\text{K}_{<2}\text{Al}_4[\text{Si}_{>6}\text{Al}_{<2}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
Vermiculite	1.2 à 1.8	T:O = 2:1	Vermiculite	$[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_6[\text{Si}>\text{Al}]_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
Smectites	0.4 à 1.2	T:O = 2:1	Montmorillonite	$\text{M}^+_x [\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_{4-x}[\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}]_x\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
			Beidellite	$\text{M}^+_x \text{Al}_4[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
			Nontronite	$\text{M}^+_x \text{Fe}^{3+}_4[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
			Saponite	$\text{M}^+_x \text{Mg}_6[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
Pyrophyllite, Talc	0	T:O = 2:1	Pyrophyllite	$\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
			Talc	$\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Chlorite	1.1 à 3.3	T:O:O = 2:1:1	Donbassite	$\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Al}_4(\text{OH})_{12}$
Palygorskite, Sepiolite	Couches tétraédriques renversées régulièrement		Palygorskite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4.4\text{H}_2\text{O}$
			Sepiolite	$\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4.n\text{H}_2\text{O}$

### I.1.2. Structure des smectites

Les smectites appartiennent au groupe des silicates lamellaires cationiques qui gonflent au contact de l'eau et autres solvants [2,3], à cause de la présence dans l'espace interfoliaire des ions de compensation de déficits électriques ou structuraux. Les feuillets des smectites sont constitués de deux couches tétraédriques siliciques encadrant une couche octaédrique essentiellement alumineuse ou magnésienne (structure TOT ou 2:1). Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'un arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre fait le lien avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et de deux groupements OH. Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que leur empilement, est représentée sur les figures I.1 et I.2. Les feuillets sont continus dans la direction des axes a et b et sont empilés l'un au-dessus de l'autre dans la direction c avec un degré d'ordre dépendant du type du minéral argileux.

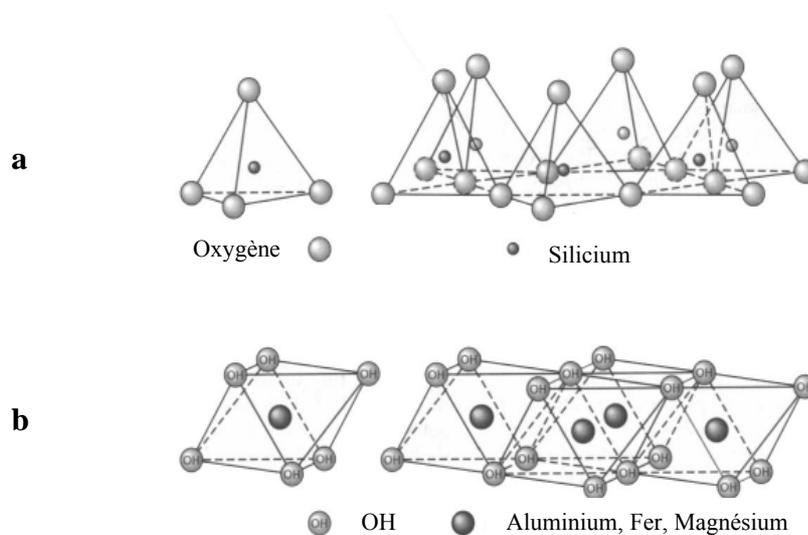


Figure I.1: Représentation des tétraèdres de silicium (a) et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium (b) et leur agencement en couches.

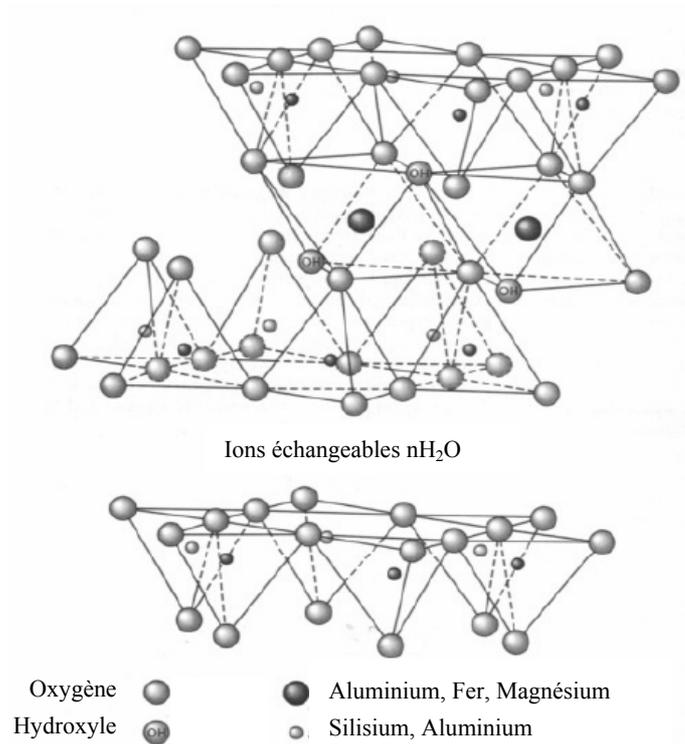


Figure I.2: Représentation de l'empilement en feuillets de type 2:1 ou TOT des couches tétraédriques et octaédriques.

Dans les minéraux 2:1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans les tétraèdres ou à celui de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de  $\text{Li}^+$  à  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge, sur les feuillets unitaires, intermédiaire qui varie entre 0.4 et 1.2  $e^-$  par maille unitaire ( $\text{Si}_8\text{M}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ) [4]. Pour compenser le déficit en charges, des couches de cations (principalement:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), éventuellement hydratés, sont intercalées entre les feuillets unitaires c'est-à-dire dans l'espace interfoliaire (figure I.2).

Dans une unité élémentaire, formée de vingt (20) oxygènes et quatre (04) groupements hydroxyles, il se trouve huit (08) sites tétraédriques et six (06) sites octaédriques, qui doivent contenir respectivement vingt quatre (24) et douze (12) charges positives. Quand tous les sites octaédriques sont occupés par des cations bivalents ( $\text{Mg}^{2+}$ : hectorite, saponite), le matériau est classé comme phyllosilicate 2:1 trioctaédrique. Dans un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, deux tiers seulement de ces sites octaédriques sont occupés par des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) [5]. La couche octaédrique présente deux sites différents, selon les positions des groupements OH, notés M1 et M2 (figure I.3). M1 est un site octaédrique "trans" dont les

deux groupements OH sont situés sur des sommets opposés, tandis que M2 est un site octaédrique "cis" dont les groupements OH sont localisés sur la même arête [6].

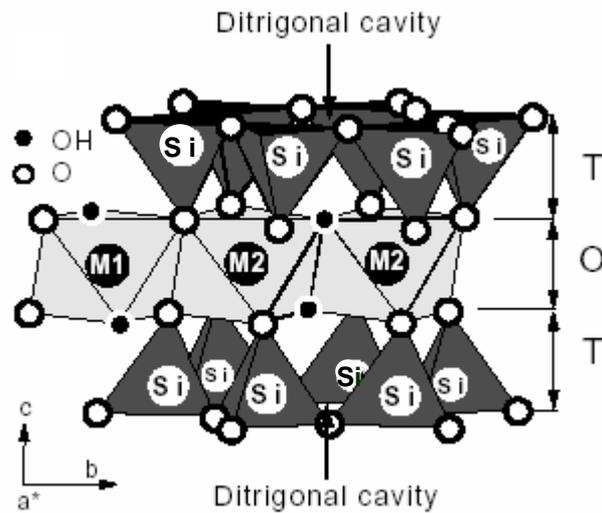


Figure I.3: Structure idéale d'un feuillet de phyllosilicate 2:1. M1 indique les sites octaédriques *trans* et M2 les sites *cis* [6].

Dans le cas des smectites dioctaédriques, seulement deux des trois positions par demi-maille ( $2M2 + M1$ ) sont occupées par les cations, d'où deux cas sont à envisager:

- soit les deux sites M2, dans ce cas le matériau est nommé *trans*-vacant et noté par l'abréviation *tv*,
- soit un site M1 et l'un des deux sites symétriquement indépendants M2, le matériau est dit *cis*-vacant et noté *cv* (figure I.4).

Cette distribution doit satisfaire l'équilibre de charges locales [6]; elle dépend de la localisation des substitutions isomorphes qui peuvent être dans la couche octaédrique ou dans les couches tétraédriques [7-9].

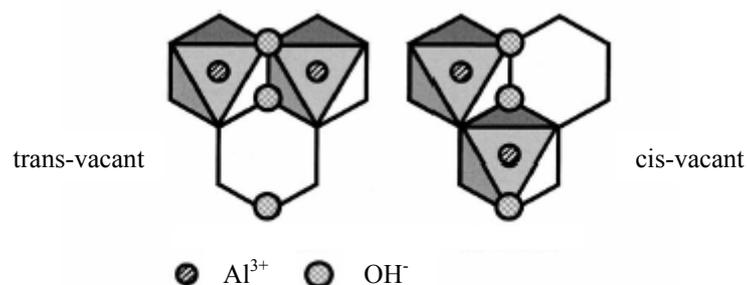
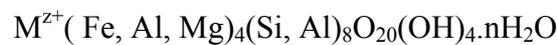


Figure I.4: Représentation des couches octaédriques *trans*-vacants et *cis*-vacants d'une smectite dioctaédrique.

Dans cette famille d'argile, on distingue deux cas:

- les minéraux majoritairement substitués dans la couche octaédrique, le plus souvent substitution de Mg à Al (cas de la montmorillonite) qui sont généralement *cv*,
- et ceux qui sont principalement substitués dans les couches tétraédriques (substitution de Si par Al; beidillite) et sont *tv* [9].

Il existe un autre type de smectites dioctaédriques possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans la couche octaédrique remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (cas de nontronite : *tv*). Ce dernier matériau sera étudié en détail dans le quatrième chapitre. La formule structurale générale d'une nontronite naturelle peut être écrite, pour une maille élémentaire, sous la forme :



où  $M^{Z+}$  sont les cations de compensation de charges négatives suite aux substitutions isomorphes qui sont généralement le sodium et le calcium.

### I.1.3. Caractéristiques des smectites

Les caractéristiques chimiques et structurales, citées ci-dessus, confèrent aux smectites de nombreuses propriétés remarquables qui sont exploitées dans de nombreuses applications que l'on côtoie quotidiennement depuis des millénaires. En raison de leur stabilité, disponibilité et non-toxicité, les minéraux argileux naturels sont l'une des classes principales de matériaux qui ont reçu un intérêt croissant comme conducteurs protoniques pour des générateurs électrochimiques "tout solide", des capteurs électrochimiques et d'autres systèmes électrochimiques [10-16]. Bien que l'ensemble de ces matériaux trouve un grand intérêt pratique, la montmorillonite est le minéral argileux largement le plus utilisé dans des études fondamentales et dans des applications industrielles [17].

#### a) Propriétés diélectriques de la montmorillonite

Un échantillon d'argile, telle qu'une montmorillonite, soumis à un champ électrique alternatif, manifeste des propriétés diélectriques dont les caractéristiques sont étroitement liées à l'état d'hydratation du minéral. On observe des phénomènes de relaxation du type Debye (qui peuvent être attribués aux molécules d'eau) ou du type de Maxwell-Wagner (dus au caractère hétérogène des échantillons) et des phénomènes de conductivité correspondant à des déplacements de charges dans le milieu [18]. La nature de porteurs de charges dans la montmorillonite a été discutée et le caractère protonique de la conductivité dans

montmorillonite-M (M : Na, Li, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Al<sub>13</sub>O<sub>27</sub>) a été prouvé [18-22]. Les protons, porteurs de charges, dans ces matériaux, sont produits par la dissociation d'environ 1% des molécules d'eau de l'espace interfoliaire [20]. Etant donné que la conductivité ionique de ces minéraux est liée à la charge du feuillet, de la nature des ions compensateurs et de la quantité d'eau adsorbée par ces ions dans l'espace interlamellaire [5], l'étude de l'hydratation de la montmorillonite est un point essentiel. En effet, la quantité d'eau adsorbée et les propriétés de gonflement des matériaux argileux dépendent de la charge superficielle et des cations échangeables de l'argile [23]. Cette eau peut jouer un rôle important dans la régulation des propriétés diélectriques de ces minéraux.

### **b) Caractéristique d'hydratation de la montmorillonite**

Il existe deux types d'eau d'hydratation [24,25] : tout d'abord, les molécules d'eau coordonnées aux cations compensateurs, qui détermine la distance entre les feuillets par interactions eau-cation-silicate, et l'eau physisorbée sur la surface siloxane du réseau cristallin et entre les couches de silicates. Par ailleurs, il est établi que les feuillets de silicates présentent trois écartements basaux ( $d_{001}$ ) caractéristiques situés, selon la pression de la vapeur d'eau environnante, autour de 10, 12 et 15 Å, qui correspondent, respectivement, à zéro, une et deux couches d'eau d'hydratation. Cependant, des valeurs intermédiaires de l'espace basale  $d_{001}$  peuvent être également observées, ceci est due à l'interstratification d'au moins deux états de gonflement cités auparavant. Cette eau peut jouer un rôle important dans la régulation des propriétés diélectriques de ces smectites [5]. En effet, leur conductivité est liée à la concentration en porteurs de charges mobiles et leur mobilité [13]. Elle dépend en fait étroitement de la nature des cations compensateurs et de la teneur en eau dans le minéral.

#### **I.1.4. Objectif**

L'objectif principal résumé dans ce chapitre est l'étude des propriétés électriques d'une montmorillonite algérienne (Origine: Maghnia, ouest de l'Algérie) pour d'éventuelles applications en tant que matériau d'électrolyte dans des systèmes électrochimiques protoniques. Etant donné que la conductivité électrique d'un électrolyte solide est étroitement liée à la concentration des porteurs de charges et leur mobilité, la première étape de notre travail consiste à la contribution à l'amélioration de la conductivité de la montmorillonite, par augmentation de la concentration en porteurs de charges. Dans cette partie nous avons procédé au traitement de la montmorillonite sodique algérienne par des solutions diluées

d'acide chlorhydrique. D'autre part, l'étude de l'effet de l'hydratation du matériau sur la conductivité protonique fait également partie de notre objectif.

Notons que cette partie du présent travail vient compléter une étude réalisée par Aliouane [26] dans laquelle, la dite argile a été traitée par l'acide sulfurique. Notre choix a été porté sur l'acide chlorhydrique dans le traitement du matériau à cause de la stabilité relative de la montmorillonite dans cet acide comparativement à l'acide sulfurique [27]. Il est à noter que les plus importants paramètres affectant les propriétés des smectites traitées par des solutions acides sont: la température, le temps du traitement, le rapport massique acide:argile, la concentration et la nature de l'acide (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la teneur en eau initiale de l'argile (12-18%) et la taille des particules de la smectite [28]. En fait, le traitement des argiles par des solutions acides, en plus du lessivage des cations des couches octaédrique et tétraédriques, il dissout les impuretés tel que la calcite et remplace les cations échangeables par des protons. De plus, le traitement de la montmorillonite par des acides dilués à froid n'a qu'un faible effet sur la composition élémentaire du matériau hôte et conduit essentiellement à une argile échangée par des protons, par contre, l'activation par un acide concentré à chaud peut dissoudre des ions de la couche octaédrique et affecte la cristallinité du matériau [29].

## I.2. Protocole expérimental

### I.2.1. Préparation de la montmorillonite-H

L'argile utilisée dans cette étude a été préparée par protonation d'une montmorillonite sodique obtenue par purification du minéral brut de Maghnia. La composition typique de montmorillonite-Na purifiée, selon la procédure décrite dans la littérature [30-32], déterminée par fluorescence des rayons X, est donnée dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Composition élémentaire de la montmorillonite-Na purifiée, en % massique [16].

---

Si (%)	Al(%)	Fe (%)	Mg (%)	Ca (%)	Ti (%)	Na (%)
32.03	10.84	1.90	2.31	0.90	0.06	2.18

---

L'argile échangée par  $H^+$  a été obtenue à partir de montmorillonite-Na par processus d'échange ionique dans des solutions d'acide chlorhydrique. Deux traitements acides ont été utilisés: le premier dans l'acide  $HCl\ 10^{-1}\ M$  à température ambiante et le second dans  $HCl\ 4\ M$  à  $70^\circ C$ .

Le premier mode consiste à traiter un échantillon de 2 g de montmorillonite séchée à l'air par 100 ml de  $HCl\ 10^{-1}\ M$  quatre fois, sous agitation. L'opération dure 3 heures et est répétée quatre (04) fois. Après chaque traitement, la suspension d'argile est centrifugée et le produit final est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Un contrôle d'élimination totale des ions chlorure dans l'eau du lavage par  $AgNO_3$  est nécessaire en fin du processus. L'échantillon est alors séché à  $60^\circ C$  durant une nuit. Le deuxième mode sera détaillé dans le chapitre II (ch. section II.2).

L'efficacité de l'échange ionique est vérifiée par la titration avec du  $NaOH$ , en présence de phénolphtaléine pour indiquer le point d'équilibre qui a donné une capacité d'échange de  $0.97\ meq.H^+/g$  d'argile calcinée. Cette valeur est très proche de celle du produit sodique de départ, ce qui montre que le processus d'échange ionique a lieu sans altération significative de la composition élémentaire de la charpente de silicate.

D'autre part, l'analyse par diffraction des rayons X effectuée avant et après les deux processus de protonation de la montmorillonite (figure I.5) ne montre aucun changement significatif dans la forme des diagrammes et sur les valeurs des distances réticulaires. Ceci confirme que le processus d'échange ionique n'endommage pas la charpente silicate et que la structure cristallographique est préservée. En effet, les réflexions  $hkl$  caractéristiques de la montmorillonite sont présents et comparables dans les diagrammes des trois échantillons ce qui indique la préservation de la structure lamellaire de l'argile et confirme qu'au moins une partie considérable de particules d'argile persiste après les traitements acides. D'autre part, l'intensité et la largeur de la raie caractéristique des smectites (001) de l'argile protonée (Figure I.5 b et c) est comparable à celle de la montmorillonite-Na (figure I.5a), ce qui montre que la montmorillonite-H est aussi ordonnée que le matériau de départ [17,33-35]. La forme protonée est notée dans ce qui suit par montmorillonite-H.

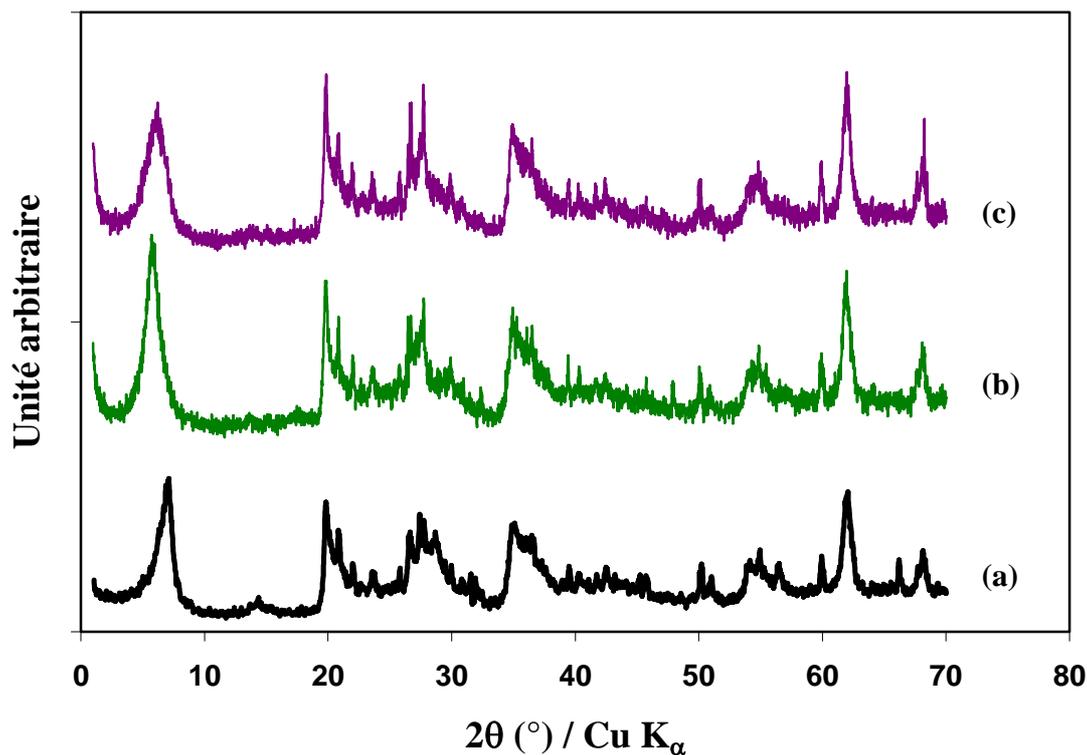


Figure I.5: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur poudres de la montmorillonite avant le traitement acide (a) et après le traitement par HCl  $10^{-1}$  M (b) et 4 M (c).

### I.2.2. Techniques de caractérisation

L'hydratation de la montmorillonite-H a été caractérisée par analyse thermique différentielle (ATD), analyse thermogravimétrique (ATG) et par diffraction des rayons X sous différentes conditions d'humidité relative (HR) environnante. Dans chaque expérience, la poudre de l'échantillon est exposée à la vapeur d'eau aux différentes valeurs de HR dans l'intervalle 0.02 à 0.90, à température ambiante, durant une semaine. Une telle durée a été trouvée suffisante pour atteindre un état d'hydratation stable (voir la section I.3.4). L'humidité relative a été fixée en utilisant des mélanges eau-acide sulfurique de proportions appropriées [36]. Pour atteindre la plus basse limite de HR, la présence du pentaoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) a été nécessaire. Les valeurs de HR ont été contrôlées systématiquement à l'aide d'un thermohygromètre de type H270.

Les mesures d'ATD et d'ATG ont été effectuées sur un appareil Netzsch STA 409 DSC, avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sous air, entre la température ambiante et  $250^{\circ}\text{C}$ . Pour la caractérisation par diffraction des rayons X, un diffractomètre Philips PM8209, utilisant la radiation  $\text{Cu-K}\alpha$ , a été employé.

La conductivité électrique a été mesurée sur des échantillons de poudre d'argile pressés dans un moule en acier de 13 mm de diamètre. Sur les deux faces de la pastille cylindrique obtenue, une couche de laque de graphite est appliquée afin qu'elles agissent comme électrodes bloquantes. Les échantillons sont montés ensuite dans une cellule, destinée aux mesures électrochimiques, puis placés dans un dessiccateur où une humidité relative interne fixe est imposée. La température est maintenue à  $20^{\circ}\text{C}$ . Les mesures de l'impédance complexe ont été réalisées en utilisant un analyseur d'impédance hp 4192, piloté par un micro-ordinateur, dans la bande de fréquences 5 Hz -13 MHz.

### **I.3. Résultats et discussion**

#### **I.3.1. Analyse thermique différentielle**

Les courbes complètes de l'ATG et l'ATD relatives à la montmorillonite-H, enregistrées entre la température ambiante et  $1000^{\circ}\text{C}$ , sont présentées sur la figure I.6. Ces résultats sont similaires à ceux généralement obtenus pour la montmorillonite [37]. Ceci confirme que la structure chimique de la montmorillonite est préservée après le processus de l'échange protonique.

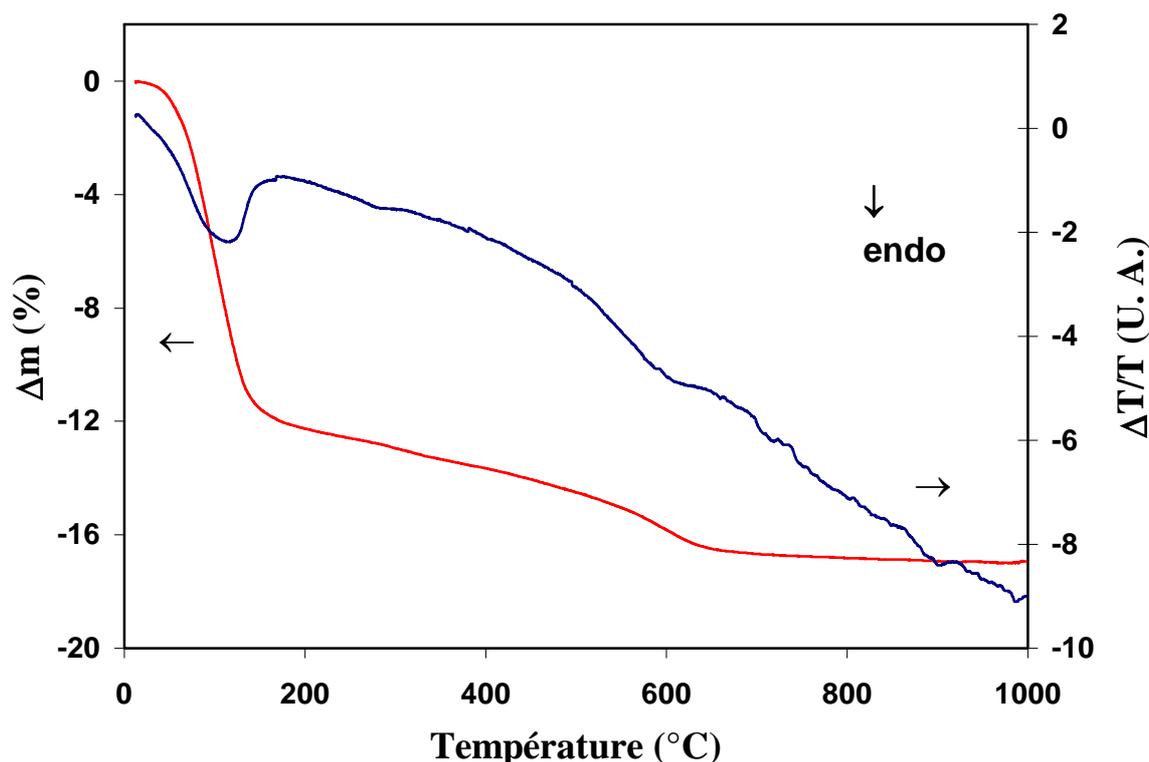


Figure I.6: Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentielle d'un échantillon de montmorillonite-H.

Conformément aux résultats des analyses thermiques publiés [10,38], les étapes de déshydratation et de déshydroxylation de la montmorillonite-H peuvent être observées, respectivement, au dessous et au dessus de 200°C. Dans le but d'étudier l'effet de HR sur l'hydratation de la montmorillonite-H, une série d'expériences visant la caractérisation thermique de l'état d'hydratation a été réalisée entre la température ambiante et 250°C. Les courbes d'ATD obtenues sur des échantillons hydratés à différentes humidités relatives sont représentées sur la figure I.7. Elles montrent deux pics endothermiques approximativement à 100 et 130°C, révélant deux types d'états d'hydratations. Un comportement similaire a été observé pour un certain nombre de montmorillonites homoioniques, pour lesquelles les pics sont attribués, respectivement, aux molécules d'eau physisorbée (eau libre : eau adsorbée sur les surfaces externes des particules et eau de remplissage de l'espace interlamellaire) et d'eau coordonnée aux cations de compensation de charges (eau liée) [24,39,40]. Nous avons noté qu'au fur et à mesure que l'humidité relative environnante augmente, la surface du premier pic augmente, tandis que celle du second pic manifeste moins de sensibilité et reste presque constante pour des valeurs de HR intermédiaires. Ce dernier résultat fait ressortir l'existence d'un état d'hydratation du proton bien défini.

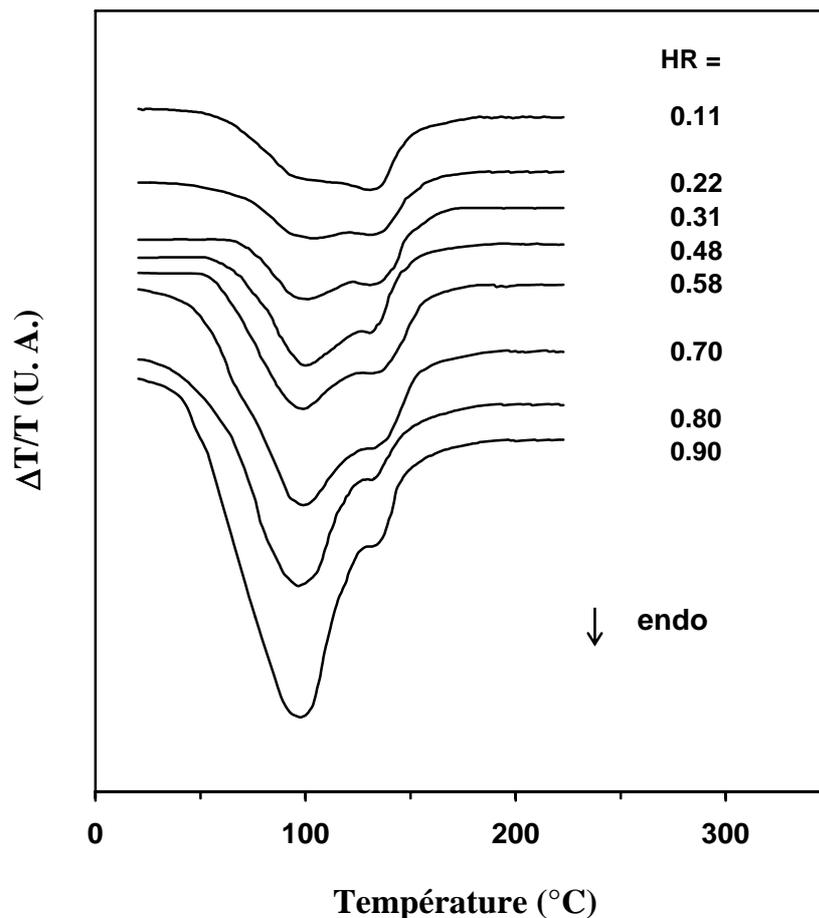


Figure I.7: Courbes de l'analyse thermique différentielle de la montmorillonite-H hydratée à différentes humidités relatives [16].

### I.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

Il est établi que l'hydratation de la montmorillonite engendre principalement une augmentation de la distance réticulaire  $d_{001}$  de la charpente. De ce fait, l'analyse par diffraction des rayons X a été limitée aux petits angles ( $3^\circ < 2\theta < 10^\circ$ ) où apparaît la raie caractéristique de l'espace basal  $d_{001}$  de la montmorillonite. La figure I.8 montre le diagramme de diffraction des rayons X de la montmorillonite-H stabilisée à différentes humidités relatives. On constate que quand HR augmente, la raie caractéristique (001) se déplace vers les petits angles, reflétant l'extension de l'espace interfoliaire. Ceci confirme que les molécules d'eau sont principalement confinées dans l'espace interne entre les feuillets.

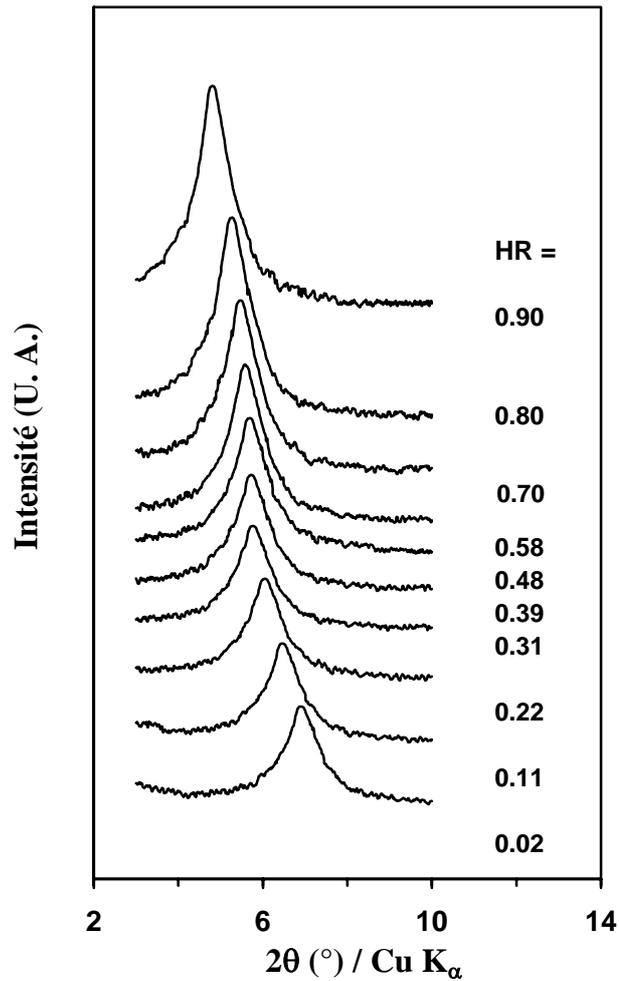


Figure I.8: Résultats de diffraction des rayons X sur poudre de montmorillonite-H hydratée à différentes valeurs de HR [16].

La figure I.9 affiche l'évolution de la périodicité selon l'axe c ( $d_{001}$ ) en fonction de l'humidité relative. Ce paramètre augmente de façon continue, mais pas uniformément, sur tout l'intervalle de HR exploré. Trois domaines peuvent être clairement distingués sur la courbe :

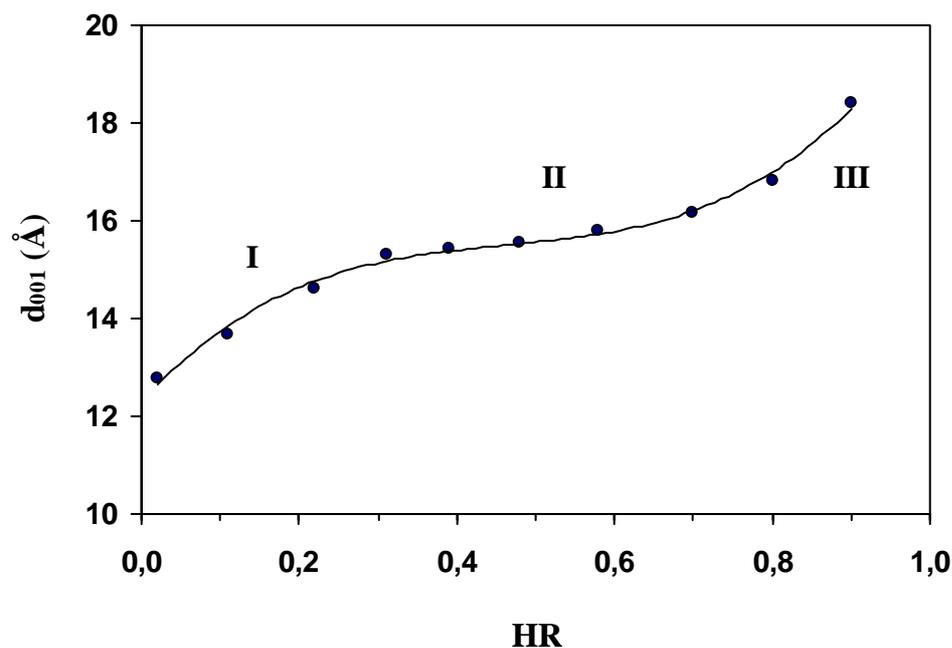


Figure I.9: Evolution de la périodicité selon l'axe c ( $d_{001}$ ) de montmorillonite-H en fonction de l'humidité relative environnante [16].

- A basses humidités relatives (domaine I:  $HR \leq 0.3$ ), les valeurs de  $d_{001}$  augmentent de 12.4 à 15.3 Å. Sachant qu'un espacement de 12 Å reflète l'existence d'une monocouche de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire et un espacement de 15 Å correspond à l'empilement de deux couches, on peut conclure qu'une interstratification d'une couche - deux couches se produit entre les feuillets dans cet intervalle de HR. Un tel comportement a été rapporté dans la littérature pour la montmorillonite [41], la beidellite [42] et la vermiculite [43]. Vers la basse limite des valeurs de HR, correspondants aux conditions extrêmement sèches, une couche de molécules d'eau est retenue dans la charpente de la montmorillonite, indiquant que les molécules d'eau sont fortement liées aux protons.
- Dans l'intervalle de HR entre 0.3 et 0.7 (domaine II), la distance réticulaire demeure pratiquement constante et très proche de 15.4 Å. Ceci indique qu'un système à deux couches de molécules d'eau est établi autour des protons dans l'espace interlamellaire.

- Finalement, quand HR augmente davantage (domaine III:  $HR \geq 0.8$ ), la distance interréticulaire augmente encore. Ceci peut être expliqué par la formation de deux couches - trois couches de molécules d'eau interstratifiées.

### I.3.3. Quantification de l'eau d'hydratation par analyse thermogravimétrique

Afin de décrire la structure des molécules d'eau d'hydratation dans la charpente, la teneur de l'eau d'hydratation totale et celles de chacun des deux types de molécules d'eau, libres et liées aux protons, ont été évaluées par analyse thermogravimétrique. La figure I.10 expose une courbe typique de la perte de masse, relative à 1 g d'argile sèche, en fonction de la température. La quantité totale d'eau adsorbée, évaporée par chauffage jusqu'à 250°C, dépend de l'humidité relative à laquelle on avait soumis l'échantillon.

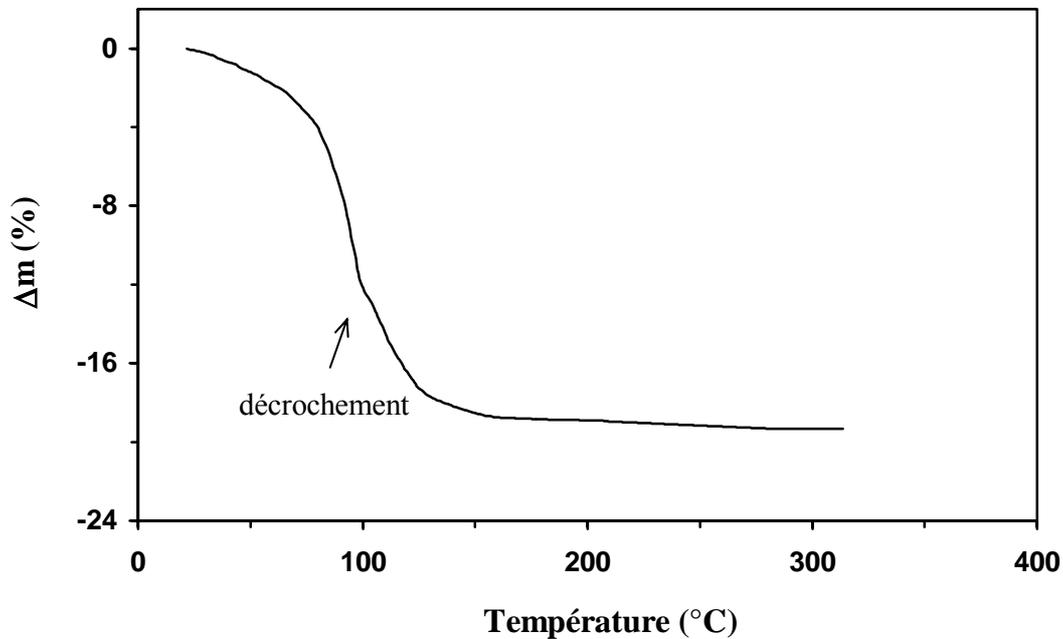


Figure I.10: Perte de masse (déshydratation) de H-montmorillonite en fonction de la température sur un échantillon stabilisée sous humidité relative de 0.58 [16].

Il est à noter que ces courbes d'ATG présentent systématiquement un changement d'inclinaison (décrochement) à environ 100°C, ce qui indique que les deux étapes thermiques consécutives se succèdent dans cet intervalle de température. Ce comportement confirme les résultats de l'ATD, qui montrent l'existence de deux pics endothermiques résolus. En effet, deux phénomènes d'hydratation peuvent être discernés : l'un est observé au dessous de

100°C et correspond à la perte de l'eau faiblement liée tandis que l'autre, observé à température plus élevée, est attribué aux molécules d'eau coordonnées aux ions  $H^+$ . Le décrochement observé sur ces courbes peut être exploité pour quantifier les proportions de chaque type de molécules d'eau décelées.

Il convient de préciser que le départ de l'eau adsorbée sur la surface externe du matériau est attendu vers 100°C, lors du chauffage, simultanément avec les molécules d'eau de remplissage de l'espace libre entre les feuillets de l'argile et il doit, par conséquent, être pris en considération. Sa quantité a été estimée à 3.6% en sachant que la surface spécifique déterminée par BET de la poudre de montmorillonite-H est de  $129 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et la surface d'une monocouche d'eau est de  $63 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  [44]. Ainsi, les quantités de l'eau libre faiblement liée ( $\Delta m_1$ ) et de l'eau coordonnée aux protons ( $\Delta m_2$ ) ont été déterminées. On peut constater que  $\Delta m_1$  augmente continuellement avec HR, tandis que  $\Delta m_2$  reste pratiquement constante dans l'intervalle de HR intermédiaire (figure I.11), avec une valeur moyenne de 72 mg/g d'argile calcinée. Ce dernier résultat confirme de nouveau la présence d'une forme d'hydratation du proton bien définie.

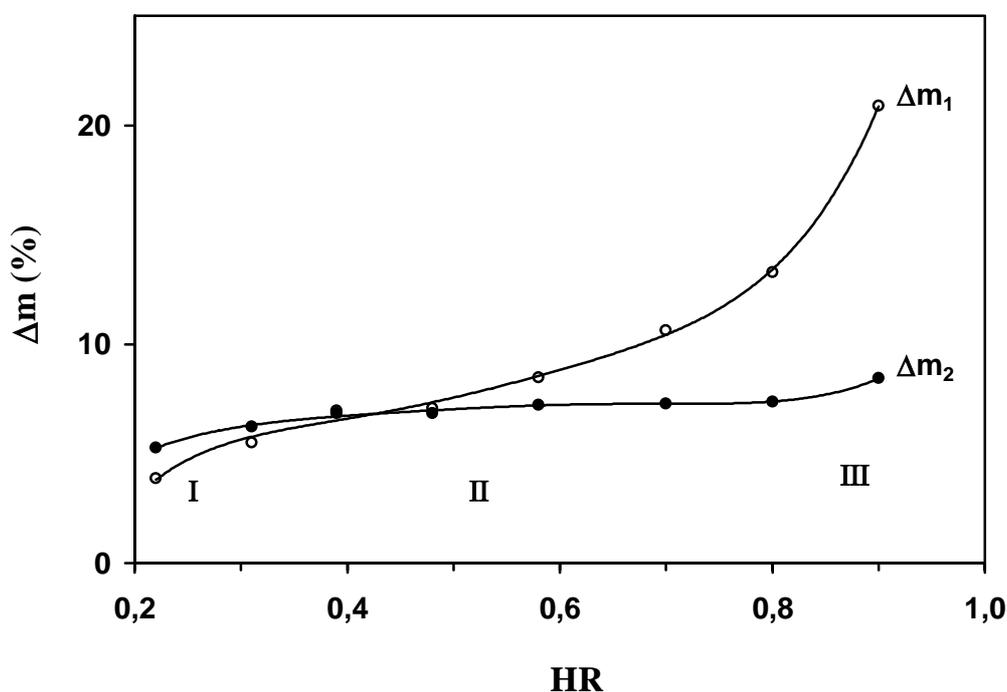


Figure I.11: Variation des quantités de l'eau libre et de l'eau coordonnée aux protons en fonction de HR [16].

Etant donné que la capacité d'échange cationique de la montmorillonite-H est connue ( $0.97 \text{ méq g}^{-1}$ ), cette quantité correspond approximativement à  $4\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}^+$  ou, plus exactement, à  $3\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La configuration du complexe  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  serait celle d'une pyramide trigonale, dans laquelle les molécules d'eau occupent les sommets du tétraèdre et sont liées entre elles par ponts d'hydrogène (figure I.12). Pour des humidités relatives faibles ( $\text{HR} \leq 0.3$ ) et très élevées ( $\text{HR} \geq 0.8$ ) l'évolution de  $\Delta m_2$  indique que, dans ces intervalles de HR, le proton est coordonné avec moins et plus de 4 molécules d'eau, respectivement.

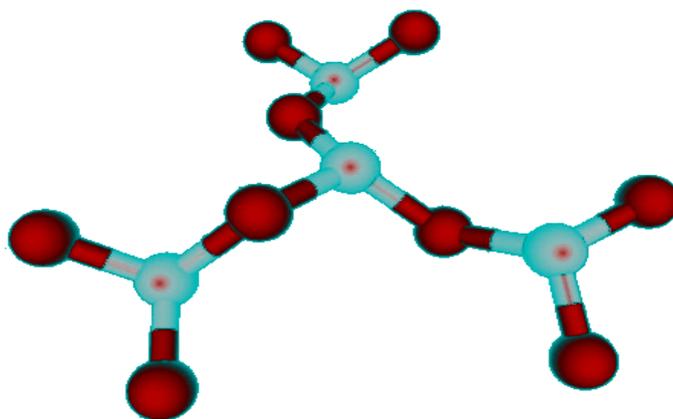


Figure I.12: Structure du proton hydraté ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite-H.

L'évolution de la teneur en eau coordonnée aux protons ( $\Delta m_2$ ), en fonction de l'humidité relative environnante, est similaire à celle de la distance réticulaire  $d_{001}$  (ch. figures I.9 et I.11), distinguant les mêmes trois domaines I, II et III mentionnés ci-dessus. Il est établi que l'eau est absorbée, tout d'abord, autour des cations interfoliaires et ce processus provoque l'expansion de la structure. Ensuite, l'espace libre entre les feuillets de silicate est complètement rempli avec de l'eau non coordonnée [44]. Par conséquent, dans le domaine I, un plan de protons hydratés, avec moins de quatre molécules, s'accumule et se transforme progressivement en tétrahydrates tridimensionnels au fur et à mesure que HR augmente. Ceci est en accord avec l'expansion de l'espace interfoliaire caractérisée par le passage de la valeur de  $d_{001}$  de 12 à 15 Å. Le second domaine correspond à la présence de protons tétrahydratés comportant un arrangement en bicouche de molécules d'eau avec une séparation de la charpente à 15 Å, ceci est en accord avec la structure tétraédrique du  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Dans le domaine III, la structure de la sphère d'hydratation des protons est composée de plus de deux couches de molécules d'eau, engendrant des valeurs de  $d_{001}$  plus élevées.

### I.3.4. Conductivité électrique

La figure I.13 montre des diagrammes d'impédances typiques enregistrés sur des pastilles de montmorillonite-H à différentes humidités relatives. Les diagrammes complets révèlent l'implication de deux processus de relaxation. Par analogie avec la réponse de matériaux polycristallins conducteurs ioniques [45], le premier demi-cercle, qui apparaît à hautes fréquences, peut être attribué au transport ionique dans le volume des grains (exprime la résistance des grains), alors que le second, apparaît aux moyennes fréquences, est attribué au transport dans la région des joints de grains (exprime la résistance des joints des grains). La droite quasi-v verticale observée à basses fréquences reflète le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte.

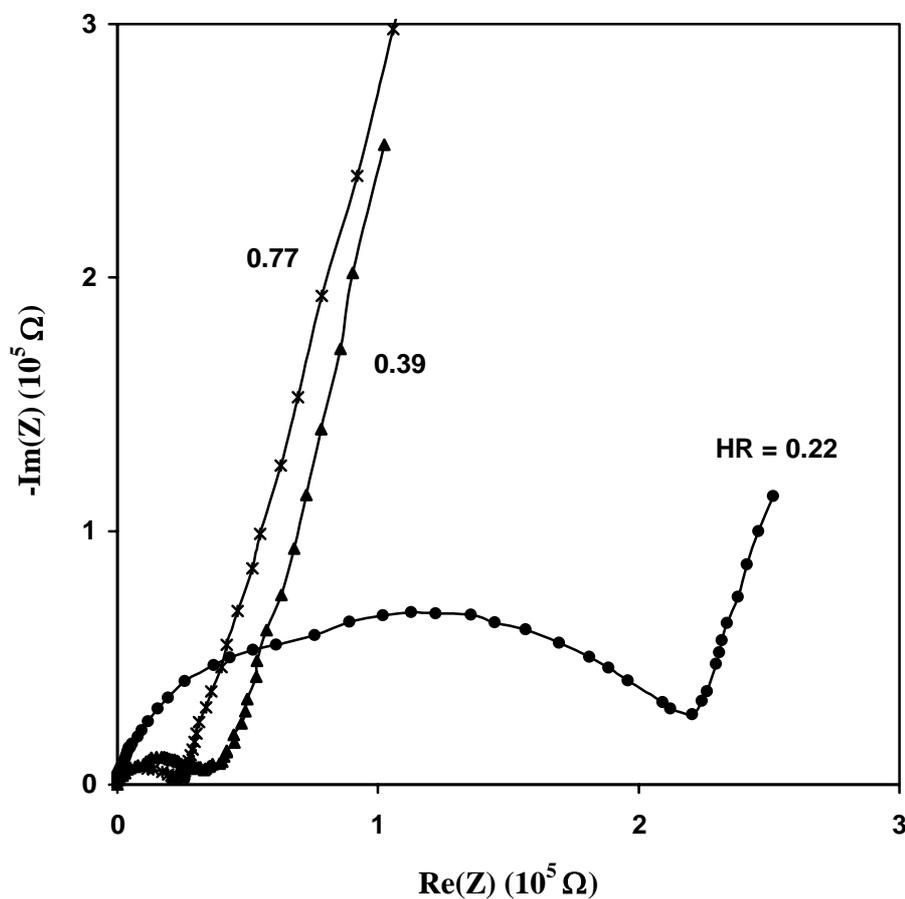


Figure I.13: Diagrammes d'impédance des pastilles de montmorillonite-H à différentes humidités relatives [16]. (Nb. les diagrammes correspondent à  $HR = 0.39$  et  $0.77$  sont multipliés, respectivement, par 10 et 1000.)

La figure I.14 montre l'évolution de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) mesurée durant la stabilisation à des humidités relatives données. On peut observer que les conductivités mesurées à des humidités relatives inférieures à l'humidité de l'atmosphère ambiante ( $HR_{amb} \approx 0.35$ ) diminuent et se stabilisent autour des valeurs très faibles ( $\sigma < 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Pour HR supérieure à  $HR_{amb}$ , les valeurs de  $\sigma$  augmentent de plusieurs décades et peuvent atteindre un seuil de  $0.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  à  $HR = 0.88$ . Les valeurs stables de  $\sigma$  ont été atteintes seulement après deux à cinq (2-5) jours de séjour dans l'environnement de l'humidité établie. Ceci est dû vraisemblablement aux processus de l'hydratation de l'argile qui est relativement lent à température ambiante.

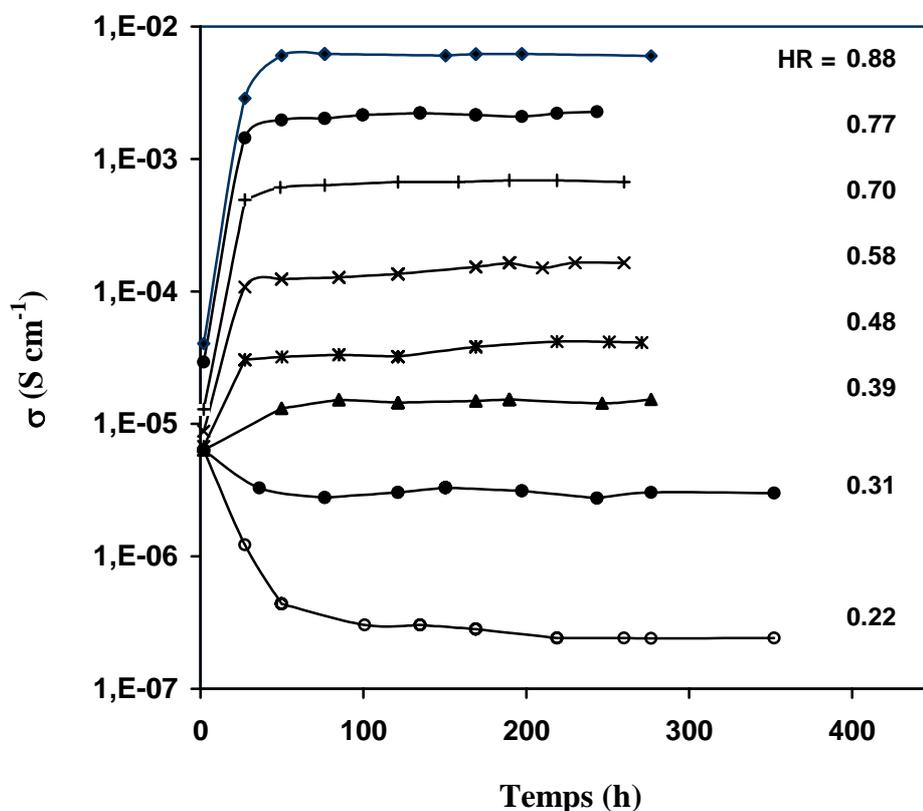


Figure I.14: Evolution de la conductivité des échantillons de montmorillonite-H stabilisés à différentes humidités relatives à 20°C [16].

Les valeurs de conductivité électrique, représentées sur la figure I.15, peuvent qualifier la montmorillonite-H en tant qu'électrolyte solide à conduction protonique élevée. L'influence de la teneur en eau, contenue dans les échantillons de montmorillonite, sur la conductivité électrique a été l'objet d'autres études [10,11,18,46]; cependant, les valeurs

reportées ici ne peuvent pas être quantitativement comparées avec celles citées dans la littérature puisque celles-ci ont été mesurées seulement à une fréquence fixe.

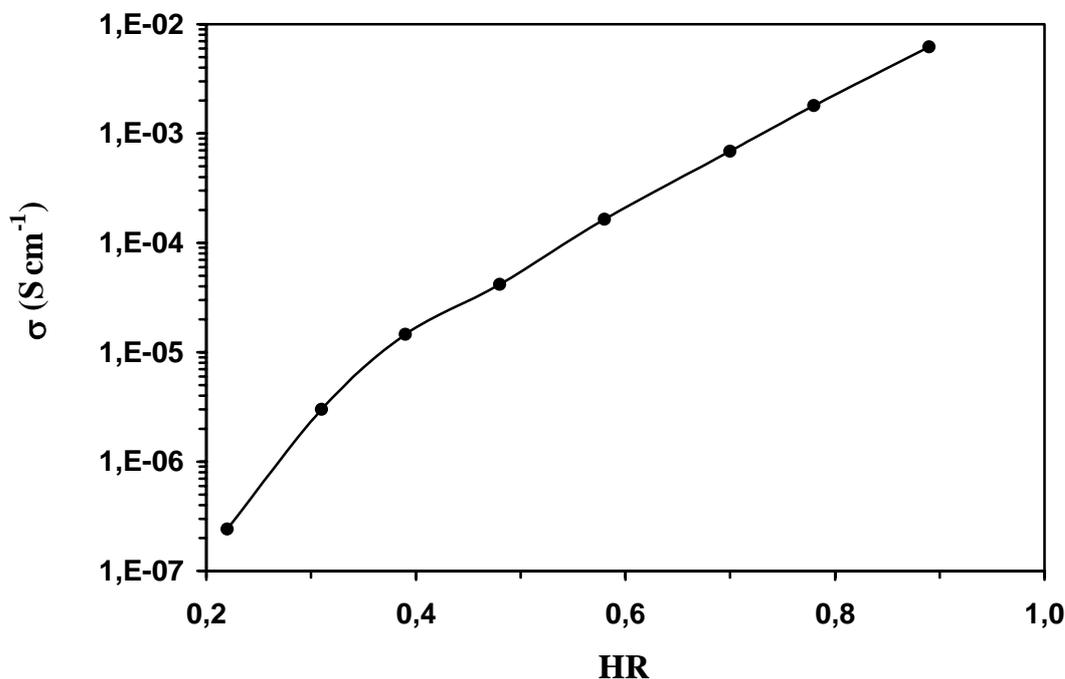


Figure I.15: Evolution de la conductivité électrique de montmorillonite-H en fonction de l'humidité relative [16].

Malgré la sensibilité élevée et la bonne reproductibilité de la conductivité électrique vis-à-vis de l'humidité environnante, son temps de réponse excessivement lent aux changements de HR est un inconvénient pour un éventuel usage de la montmorillonite-H en tant que masse active dans les capteurs d'humidité.

Selon les résultats rapportés par Scheffield et Howe [10] sur le nombre de transport protonique dans une montmorillonite-H de type Wyoming, qui s'élève à  $t_{H^+} = 0.9$ , le processus de conduction dans ce matériau est assuré par le transport des protons. Une telle proposition a été confirmée dans le présent chapitre, et le sera aussi dans le chapitre III. Ceci est le résultat de l'analyse des courbes de décharges enregistrées sous différentes densités de courants constantes (figure I.16), d'une cellule électrochimique "tout solide" associant la montmorillonite-H, en tant qu'électrolyte, à deux électrodes échangeuses de protons, à savoir une anode composite à base de Zn et une cathode en MnO<sub>2</sub>.

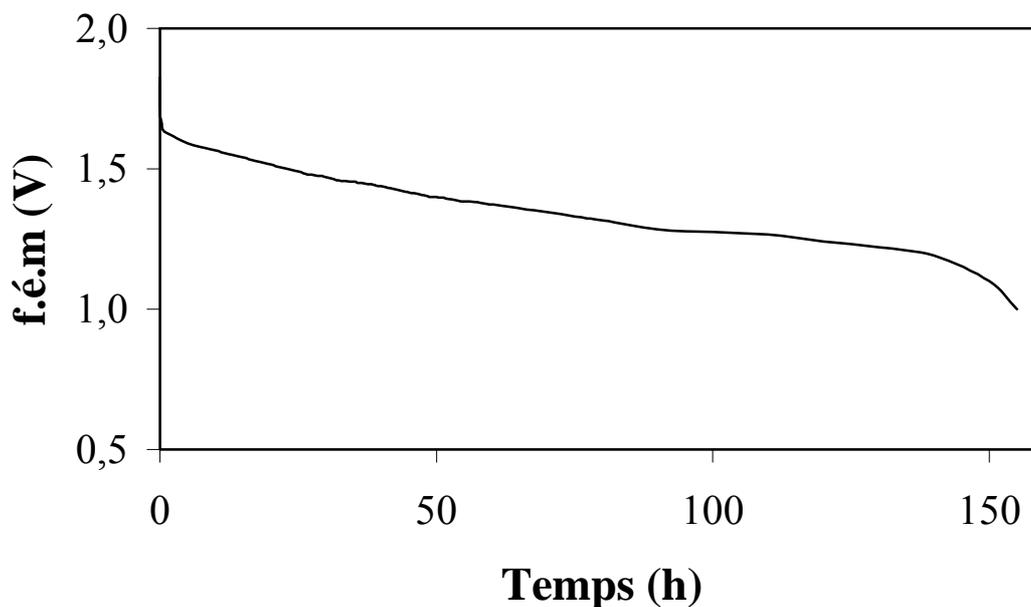


Figure I.16: Caractéristiques de décharge des cellules de: composite de Zn/montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub>, réalisées à HR = 0.9 et 0.10 mA cm<sup>-2</sup>.

D'après les résultats des décharges obtenus, la chute ohmique initiale observée montre que la conductivité ionique dc est similaire à celle déterminée par spectroscopie d'impédance (ac). D'ailleurs, des décharges de longue durée ont été enregistrées pour ces cellules électrochimiques montrant le comportement approprié de la montmorillonite-H en tant qu'électrolyte conducteur protonique à l'état solide. Ces systèmes fournissent une capacité spécifique expérimentale et une énergie, rapportées à l'unité de masse totale de la cellule, excédants 30 A h kg<sup>-1</sup> et 40 W h kg<sup>-1</sup>, respectivement.

En effet, les porteurs de charges sont principalement les protons échangés contre les ions de sodium dans l'espace interfoliaire; leur concentration est prédominante comparativement à celle des protons intrinsèques (environ 1%) provenant de la dissociation des molécules d'eau d'hydratation de la montmorillonite [19]. Cependant, l'hydratation de la montmorillonite-H est un facteur nécessaire pour observer une conductivité protonique aussi élevée comme il est illustré par l'évolution de  $\sigma$  en fonction de HR (figure I.15). Dans un certain nombre de conducteurs protoniques à l'état solide hydratés contenant des molécules d'eau relativement stationnaires, le transport des protons se produit selon le mécanisme de Grotthus, par un échange dynamique entre ces molécules. D'autre part, le mécanisme de

conduction généralement adopté pour des matériaux hydratés de structures ouvertes, contenant des teneurs en eau considérables, est le mécanisme véhiculaire [47]. Les molécules d'eau d'hydratation jouent le rôle de porteurs de protons. La conductivité élevée de la montmorillonite-H résulte donc d'une concentration élevée en protons et une haute mobilité de ces protons dans le réseau d'eau à l'état quasi-liquide.

Il est très vraisemblable que le parcours de la conduction implique surtout les molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite-H; les molécules d'eau adsorbées sur la surface externe des grains ne pourraient pas offrir un parcours parallèle significatif. Cette hypothèse peut être déduite de la forme des diagrammes d'impédance expérimentaux, qui montrent deux boucles capacitives décrivant la réponse de deux processus de relaxation en série: un processus intragranulaire (migration des porteurs de charge dans le volume des grains) et un processus intergranulaire (diffusion dans la région de joint de grains). En outre, Slade et autres. [20] ont également conclu en faveur d'un chemin de conduction intercrystalline prédominant en raison de la grande différence observée entre les conductivités ioniques mesurées parallèlement et perpendiculairement aux couches de l'argile. Une telle affirmation rejette l'hypothèse qui considère les particules du matériau, dispersées dans une phase liquide, engendrant un système biphasé.

L'augmentation simultanée de  $\sigma$  et de  $\Delta m_1$  à des valeurs intermédiaires de HR (cf. domaine II dans les figures I.11 et I.15) peuvent indiquer que les molécules d'eau libres, en plus de la sphère d'hydratation coordonnée aux protons, sont également impliquées dans le mécanisme de conduction. Ceci confirmerait les observations faites par Slade et al. [20], qui ont rapporté que la conduction protonique dans la montmorillonite-Na se produit par l'intermédiaire d'échange chimique entre les molécules d'eau dans l'ensemble de la région interlamellaire. Un tel mécanisme de conduction est moins probable d'être prédominant sur l'intervalle entier d'humidité relative exploré, puisque la conductivité électrique montre des variations uniformes en fonction de HR; en effet, aucune transition spécifique n'est observée sur la courbe.

## I.4. Conclusion

La préparation de la montmorillonite-H à partir du matériau sodique de départ a été réalisée par un traitement à l'acide chlorhydrique. Ce processus d'échange ionique a été achevé en préservant la composition chimique élémentaire de la charpente silicate de la montmorillonite. Les résultats des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, toutes les deux, ont discerné les deux types de molécules d'eau retenues par la montmorillonite: les molécules libres et les molécules coordonnées aux protons. Elles ont montré que la quantité de l'eau libre dépend en grande partie de l'humidité relative, tandis que celle de l'eau coordonnée montre moins de sensibilité à HR. Ces dernières donnent lieu, dans l'intervalle intermédiaire de HR, à un proton hydraté composé de trois  $\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_3\text{O}^+$  arrangées probablement en structure de forme pyramidale. A des humidités relatives supérieures à 0.8, un hydrate avec plus de quatre molécules d'eau par  $\text{H}^+$  est formé. L'évolution de la distance interlamellaire manifeste une forme qui est similaire aux variations de la quantité de l'eau coordonnée. La conductivité électrique de la montmorillonite-H augmente avec HR pour atteindre  $0.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  à  $\text{HR} = 0.9$  et  $20^\circ\text{C}$ . Il est vraisemblable que les molécules d'eau libres et coordonnées situées dans l'espace interfoliaire sont impliquées dans le mécanisme de conduction électrique. La nature protonique de la conduction a été démontrée par l'analyse des décharges galvanostatiques des cellules  $\text{Zn/MnO}_2$ , en utilisant la montmorillonite-H en tant qu'électrolyte protonique à l'état solide.

## Références

- [1] J. Konta, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 275.
- [2] R.E. Grim, G. Kulbicki, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1329.
- [3] J. Wu, P.F. Low, C.B. Roth, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 211.
- [4] G. Beson, C.T. Mitsud, J. Mering, *Clays Clay Miner.* 22 (1974) 379.
- [5] P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, P.A. Schroeder, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1897.
- [6] A. Manceau, B. Lanson, V.A. Drits, D. Chateigner, W.P. Gates, J. Wu, D. Huo, J.W. Stucki, *Am. Mineral.* 85 (2000) 133.
- [7] V.A. Drits, A. Plançon, B.A. Sakharov, G. Besson, S.I. Tsipursky, C. Tchoubar, *Clays Clay Miner.* 19 (1984) 541.
- [8] V.A. Drits, G. Besson, F. Muller, *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 718.
- [9] V.A. Drits, A. Manceau, *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 185.
- [10] S.H. Sheffield, A.T. Howe, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 929.
- [11] D. Wang, W. Yu, B. Zhu, *Solid State Ionics* 34 (1989) 219.
- [12] M. Boutehala, F. Tedjar, *Solid State Ionics* 61 (1993) 257.
- [13] C. Poinignon, *Solid State Ionics* 97 (1997) 399.
- [14] L. Telli, B. Brahimi, A. Hammouche, *Solid State Ionics* 128 (2000) 255.
- [15] L. Telli, A. Hammouche, B. Brahimi, R.W. De Donker, *J. Power Sources* 103 (2001) 201.
- [16] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahimi, *Solid State Ionics* 184 (2002) 103.
- [17] P. Falaras, F. Lezou, *J. Electroanal. Chem.* 455 (1998) 169.
- [18] R. Calvet, J. Mamy, *C. R. Acad. Sci. Paris* 273 D (1971) 1251.
- [19] J.J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet, J. Andre, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2185.
- [20] R.C.T. Slade, J. Barker, P.R. Hirst, T.K. Halstead, P.I. Reid, *Solid State Ionics* 24 (1987) 289.

- [21] E. Ruiz-Hitzky, J.C. Galvan, J. Merino, B. Casal, P. Aranda, A. Jimenez-Morales, *Solid State Ionics* 85 (1996) 313.
- [22] R. Calvet, *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 257.
- [23] R.M. Barrer, D.L. Jones, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1531.
- [24] S.B. Hendricks, R.A. Nelson, L.T. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1457.
- [25] R. Prost, *Proc. Int. Clay Conf.* 1975, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois 60091 U.S.A., 1976, p. 351.
- [26] N. Aliouane, Thèse de Magister, U.F.A. Sétif, 1997.
- [27] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles 2. Classification et Nomenclature*, Masson, Paris, 1982, p. 54.
- [28] F.R. Valenzuela-Diaz, P. Souza-Santos, *Quim. Nova* 24 (2001) 345.
- [29] S. Narayanan, K. Deshpande, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113 (1998) 773.
- [30] P. Mehra, M.L. Jackson, *Clays Clay Miner.* 7 (1960) 317.
- [31] C.B. Roth, M.L. Jackson, J.R. Seyers, *Clays Clay Miner.* 17 (1969) 253.
- [32] B. Siffert, A. Naidja, *Clay Miner.* 22 (1987) 435
- [33] P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bath, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1440.
- [34] C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *J. Matter. Chem.* 5 (1995) 469.
- [35] P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis, *Clay Miner.* 34 (1999) 221.
- [36] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 13-2, Masson, Paris, 1961, p. 1338.
- [37] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles 2. Classification et Nomenclature*, Masson, Paris, 1982, pp. 51-54.
- [38] B.S. Neumann, in: I.Th. Rosenqvist, P. Graff-Petersen (Eds.), *Int. Clay Conf.*, Pergamon, London 1963, p. 85.
- [39] M. Baverez, C.T. Poinsignon, *C.R. Acad. Sci. Paris* 276 D (1973) 2423.
- [40] C. Poinsignon, J. Yvon, R. Mercier, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 253.
- [41] U. Del Pennino, E. Mazzega, S. Valeri, A. Alietti, M.F. Brigatti, L. Poppi, *J. Colloid Interface Sci.* 84 (1981) 301.

- [42] R. Glaeser, J. Mering, Proc. Int. Clay Conf. 1975, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois 60091, U.S.A., 1976, p. 173.
- [43] A. Ruiz-Conde, A. Ruiz-Amil, J.L. Pérez-Rodríguez, P.J. Sanchez-Soto, J. Mater. Chem. 6 (1996) 1557.
- [44] F. Kraehenbuehl, H.F. Stoeckli, F. Brunner, G. Kahr, M. Mueller-Vonmoos, Clay Miner. 22 (1987) 1.
- [45] J.R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [46] Y.-Q. Fan, Solid State Ionics 28-30 (1988) 1596.
- [47] T. Norby, Solid State Ionics 125 (1999) 1.

## **Chapitre II**

**Etude d'une électrode indicatrice de pH à référence interne "tout solide" à base de montmorillonite-H**



## **Chapitre II. Etude d'une électrode indicatrice de pH à référence interne "tout solide" à base de montmorillonite-H**

### **II.1. Etude bibliographique**

#### **II.1. 1. Mesure de pH des solutions**

La détermination des valeurs de pH est l'une des tâches les plus importantes en chimie analytique. Les valeurs de pH sont essentiellement déterminées en utilisant des réactions électrochimiques faisant intervenir des ions  $H^+$  ou  $OH^-$  à savoir, l'électrode à hydrogène [1], des électrodes basées sur des systèmes redox (par exemple hydroquinone) [2,3], certaines électrodes métal/oxyde métallique [4-12], des électrodes modifiées par des polymères tels que le poly-(vinyl chlorure) [13-15] ou la polyaniline [16-18] et l'électrode de verre [19-20]. Le fonctionnement de ces électrodes est basé sur l'équation de Nernst.

#### **II.1. 2. Electrode de pH à membrane en verre**

Parmi les différents types des électrodes de mesure de pH, l'électrode de verre occupe une place unique à cause de ces excellentes performances en terme de pente de la courbe Tension = f(pH), de stabilité à long terme, de sélectivité, de limite de détection et d'insensibilité vis-à-vis des systèmes redox. Cependant, l'électrode de référence interne de l'électrode de verre conventionnelle est constituée d'une électrode indicatrice, de seconde espèce, plongeant dans une solution aqueuse (tampon) contenant un ion ( $Cl^-$ ) pour lequel elle est réversible et un ion commun avec la membrane (ion perméable ou ion en équilibre électrochimique avec l'ion perméable:  $Na^+$  ou  $Li^+$ ). De tels systèmes assurent une grande stabilité de la tension, une reproductibilité des mesures et une excellente précision sur la valeur de pH. Néanmoins, ces systèmes présentent plusieurs inconvénients concernant leur production et manipulation, par exemple:

- La solution aqueuse de la référence interne limite l'intervalle de température d'utilisation de l'électrode.
- L'automatisation de production et la miniaturisation de ces capteurs sont limitées.
- L'utilisation seulement en position approximativement verticale quand les électrodes sont stockées ou pendant les mesures, à cause de la solution liquide de la référence interne.

- Les références internes sont coûteuses en cas d'utilisation d'Ag ou polluantes en cas de rupture de l'électrode quand elle contient Hg.

### **II.1. 3. Electrode de pH à référence interne "tout solide"**

La substitution de la référence interne usuelle par une référence constituée de phases entièrement solides devrait permettre de surmonter ces inconvénients. Les systèmes utilisés doivent satisfaire deux conditions: un échange ionique réversible avec la paroi interne de la membrane de verre et un échange électronique réversible avec le conducteur électronique assurant l'amenée de courant.

Le système le plus simple serait donc constitué d'une seule phase métallique (Na ou Li) dans laquelle le potentiel chimique des électrons et celui des ions réversiblement échangeables avec la membrane ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$ ) sont fixés simultanément [1,21-27]. Bien que ces électrodes fonctionnent très bien, elles présentent de sérieux dangers d'explosion en cas de rupture de la gaine de verre. Pour surmonter un tel problème, Kreuer [28] a testé avec succès une électrode de référence de seconde espèce à l'état solide (par exemple: Ag/AgI/LiI) en tant que référence interne pour électrode de pH.

Plusieurs autres systèmes ont été développés en substituant la solution liquide de la référence interne par des composés solides conducteurs mixtes (électronique et ionique par les ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$ ) à savoir, les bronzes de tungstène ou de molybdène [29,30], ou des matériaux d'insertion tels que  $\text{L}_x\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [31],  $\text{MnO}_2$  [32],  $\text{PbO}_2$  [33,34], le  $\text{NaFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  (fer(III)hexacyanoferrate(II) de sodium) [35] et récemment les polymères conducteurs intrinsèques comme la polyaniline [18] ou le polypyrrole [36,37] ont été étudiés. Afin de renforcer l'adhésion du polypyrrole avec la surface de la membrane de verre de l'électrode de pH, un polymère conducteur protonique (le Nafion) a été utilisé pour assurer cette tâche [38]. Dans le même type d'approche, l'association d'un conducteur électronique (graphite ou noir d'acétylène) et d'un matériau d'insertion ( $\text{MnO}_2$  et  $\text{PbO}_2$ ), dans la référence interne du capteur de pH, rend possible l'amélioration d'une part, la conduction électronique dans le mélange, et d'autre part, le contact entre le matériau d'insertion et le conducteur électronique assurant l'amenée du courant. Cependant, l'addition d'un conducteur protonique tel que l'hydrogénophosphate d'uranyle (HUP) [33,39] ou l'alcool polyvinylique dopé par l'acide orthophosphorique (PVA- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [40] améliore considérablement la stabilité de la réponse du capteur.

### II.1. 4. Objectif

Dans ce contexte, ce deuxième chapitre sera consacré à l'application de la montmorillonite-H dans la référence interne composite "tout-solide" d'une électrode de pH. La conductivité protonique particulièrement élevée de la montmorillonite-H [41] favoriserait l'échange ionique à l'intérieur de la masse active de la référence interne et à l'interface membrane de verre-masse active. Ainsi, l'influence de l'hydratation et du taux de la montmorillonite-H dans la masse active sur les performances du capteur sera élucidée.

## II.2. Procédure Expérimentale

L'électrode de référence interne "tout-solide" s'est établit en utilisant des membranes sphériques à haute alcalinité, des électrodes de verre commerciales (de type TB/HA). La masse active, à introduire à l'intérieur de la boule de verre (figure II.1), est constituée d'un mélange de bioxyde de manganèse ( $\gamma\text{-MnO}_2$ , Sedema), d'un conducteur électronique: le noir d'acétylène (NA) et d'un conducteur protonique solide qui est une montmorillonite algérienne (Origine: Maghnia) protonée.

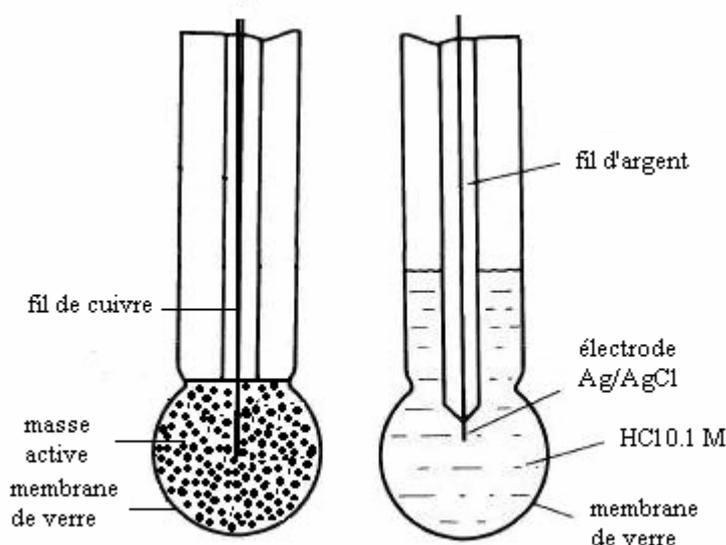


Figure II.1: Représentation schématique de l'électrode de pH à référence interne "tout-solide" (à gauche) et d'une électrode de verre conventionnelle (à droite).

## II. Etude d'une électrode ind. de pH à réf. interne "tout solide" à base de montmorillonite-H

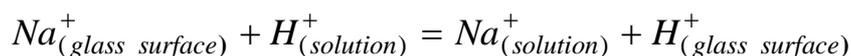
La montmorillonite-H a été obtenue à partir de la montmorillonite-Na, selon un procédé similaire à celui rapporté par Sheffield et Howe [41], par échange cationique dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 4 M, sous agitation à 70°C, pendant deux heures. Le produit obtenu a été parfaitement lavé à l'eau distillée (jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif) et puis séché à l'air ambiant. Les diagrammes de diffraction des rayons X, enregistrés avant et après le processus de protonation de l'argile, n'ont montré aucun changement significatif sur la structure de la montmorillonite. Ceci met en évidence que les conditions du processus de l'échange ionique n'ont pas endommagé la charpente silicique. La conductivité protonique de la montmorillonite-H augmente avec l'humidité relative (HR) de l'atmosphère environnante. La conductivité électrique de la montmorillonite-H, déterminée par mesure de l'impédance (ch. Section I.3.3), était de l'ordre de  $10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup> à HR = 0.2 et atteignait  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> à HR = 0.9, à 25°C. Sous de telles conditions d'humidités relatives, le taux d'eau d'hydratation de la montmorillonite-H était, respectivement, de 13 et 35%.

Les constituants de la masse active, dont les dimensions des grains inférieures à 10 µm, ont été mélangés et homogénéisés mécaniquement. Le taux du noir d'acétylène a été maintenu fixe et égal à 5% pour tous les tests, tandis que celui de l'argile varie entre 5 et 60%. La quantité du MnO<sub>2</sub> varie en conséquence de ce taux. Le composite homogénéisé a été introduit à l'intérieur de la boule de verre où une humidité relative environnante dans l'intervalle de 0.4 à 0.9 est imposée au moyen de mélanges externes appropriés eau-acide sulfurique [42], et contrôlée à l'aide d'un thermohygromètre de type HR270. La conduction électronique a été réalisée avec un fil de cuivre, de 0.5 mm de diamètre, plongé dans la partie supérieure de la masse active de telle sorte qu'il n'entre pas en contact direct avec la membrane de verre. Afin d'examiner la fiabilité de l'électrode, trois électrodes identiques ont été testées simultanément dans les mêmes conditions.

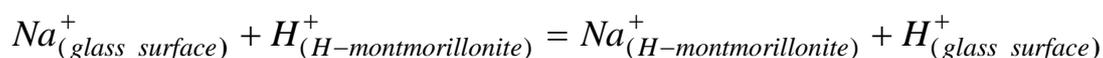
L'électrode de pH "tout solide" conçue, ainsi qu'une électrode de référence externe au calomel saturé ont été immergées dans des solutions tampons commerciales (Radiometer) et thermostatées à  $25 \pm 0.5$ °C. La différence de potentiel entre la référence interne et la référence externe a été mesurée à l'aide d'un voltmètre Tacussel de haute impédance (de type Isis 20 000) et enregistrée par un enregistreur Servotrace. Les résultats ont été systématiquement comparés à ceux obtenus avec une électrode de pH commerciale de type TB/HA immergée simultanément dans la solution de mesure.

### II.3. Résultats et Discussion

Avant son utilisation, l'électrode indicatrice de pH doit être mise en condition par hydratation de sa paroi externe. Lorsque l'électrode de pH est immergée dans une solution aqueuse, une couche hydratée superficielle se forme sur la frontière membrane de verre-solution, en impliquant un échange ionique réversible [43]:



Tenant compte des propriétés d'échange cationique de la montmorillonite-H, quand la solution interne de l'électrode est remplacée par un mélange contenant un tel solide conducteur protonique, le même équilibre peut également se produire à l'interface interne :



Lorsque l'électrode est immergée dans la solution de mesure, les ions  $H^+$  d'interface et de solution rééquilibrent leurs charges. L'équilibre thermodynamique de la cellule correspond à une tension qui peut être exprimée comme une fonction de l'activité du proton dans la solution externe :

$$E = const.(T) + (RT / F) \ln a_{H^+_{ext}}$$

où: R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F le Faraday et const.(T) représente un paramètre qui dépend de la température, de la nature et la composition des électrodes et de l'activité de l'ion mobile dans la référence interne. A 25°C, cette tension est:

$$E = const. - 0.059 pH$$

#### II.3.1. Optimisation de la composition de la masse active

La composition de la masse active interne est optimisée en contrôlant les paramètres dont la fiabilité du capteur dépend, c'est à dire la limite de détection de pH, le domaine Nernstien et sa pente (dE/dpH), le temps de réponse, la stabilité et la reproductibilité des mesures.

Les mesures effectuées sous HR = 0.9, en utilisant très peu (5%) ou trop (60%) d'argile, sont non-reproductibles et non favorables à l'exploitation. Cependant, les cellules constituées de 10 à 50% de montmorillonite-H permettent d'avoir des potentiels de valeurs

## II. Etude d'une électrode ind. de pH à réf. interne "tout solide" à base de montmorillonite-H

stables et qui varient avec la composition de l'électrode. Leur comportement s'est avéré adéquat en montrant un domaine Nernstien couvrant un large intervalle de pH (entre 1.6 et 12.5). Pour chaque composition, les potentiels des trois électrodes testées divergent au plus par  $\pm 4$  mV et leur pente du domaine Nernstien varie par  $\pm 0.3$  mV/Unité de pH.

La figure II.2 représente une réponse typique du capteur "tout solide" comparée à celle d'une électrode commerciale. Il est à noter que la valeur de la pente du domaine Nernstien ( $dE/dpH$ ) est fonction du taux du conducteur protonique (voir tableau II.1). La valeur déterminée pour l'électrode contenant 20% de montmorillonite-H (pente = 55 mV/Unité de pH) est la plus proche de celle de l'électrode standard de pH (pente = 57 mV/Unité de pH). D'ailleurs, les signaux enregistrés, avec une telle électrode, ont montré une meilleure stabilité et reproductibilité. En effet, le potentiel des trois électrodes testées ne divergent que par 2 mV au maximum, alors qu'en montrant la même pente du domaine Nernstien. D'autre part, pour une telle électrode, la dérive dans le temps s'est avérée satisfaisante ; une dérive maximale de 5 mV a été observée après plus 40 jours. En conséquence, une investigation approfondie des autres performances a été effectuée sur cette électrode (notée dans la suite du chapitre par l'abréviation E20).

Tableau II.1. Effet de la composition de la masse active sur les pentes  $dE/dpH$  des domaines nernstiens sous HR=100% à 25°C.

Electrode	E10	E15	E20	E30	E50
Taux de montmorillonite-H dans la masse active (% mass.)	10%	15%	20%	30%	50%
- $dE/dpH$ (mV/unité de pH)	46.0	48.1	54.5	44.6	40.7

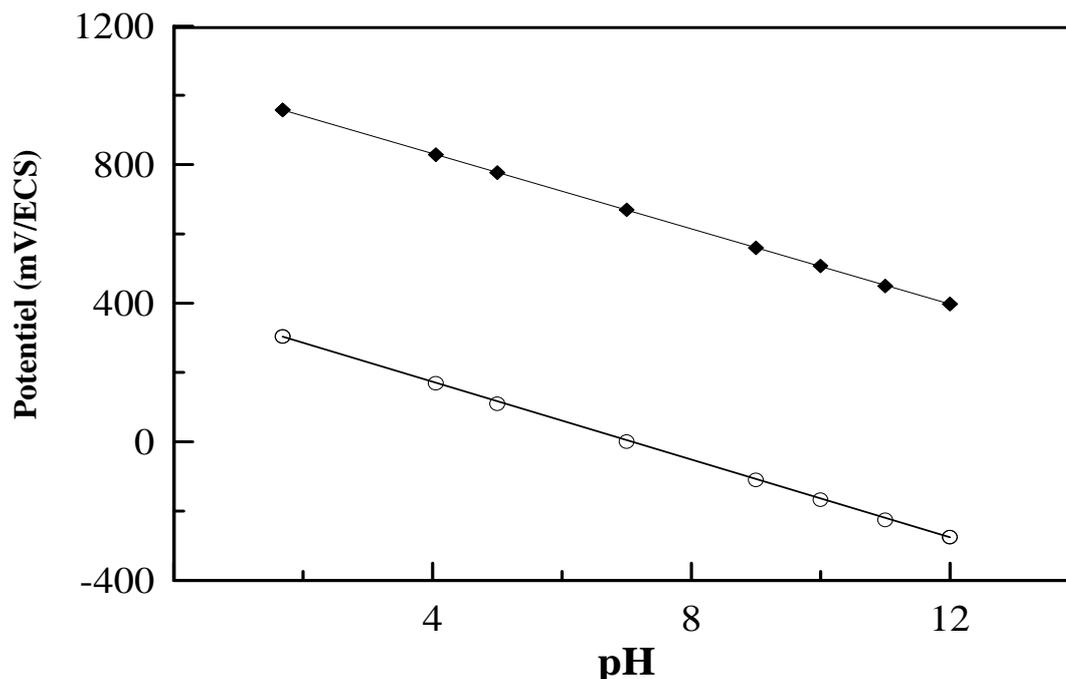


Figure II.2: Variation de la différence de potentiel aux bornes de la chaîne de mesure en fonction du pH de solution externe en utilisant l'électrode E20 (◆) et une électrode de verre conventionnelle (○).

Le comportement observé indique que l'utilisation de faible quantité de montmorillonite-H est insuffisante pour établir l'équilibre à l'interface interne ou pour conférer au composite une conductivité protonique suffisante. D'autre part, un taux très élevé de la montmorillonite-H dans le composite provoque une discontinuité de contact entre les grains du dioxyde de manganèse, ce qui rend la tension de l'électrode incertaine. Le taux de 20% en montmorillonite-H semble être le taux optimal pour générer un comportement approprié du capteur de pH "tout solide".

### II.3.2. Effet de l'hydratation de la masse active

Les tensions mesurées pour des cellules formées à base de l'électrode E20 n'étaient stables que pour des humidités relatives supérieures à 0.7. Ceci peut être attribuer à l'insuffisance de la conductivité de la phase conductrice protonique aux faibles taux d'humidité relative [41,44,45].

En outre, la valeur de la pente de la zone linéaire a diminué à 52 mV/Unité de pH quand HR diminuait à 0.7. De tels écarts par rapport à la pente attendue de la relation pH-f.é.m. ont été également observés lors de l'utilisation des électrodes de verre conventionnelles à différentes hygroscopicités [46]. En conséquence, comme l'humidité

relative à l'intérieur de l'électrode varie, l'hydratation de l'interface interne peut considérablement être affectée, menant à un changement de la valeur de la pente.

### II.3.3. Temps de réponse

Le temps de réponse d'une électrode indicatrice est le temps pour lequel l'électrode prend une valeur stable après modification de l'activité de l'espèce à mesurer dans la solution. Le temps de réponse de l'électrode E20 a été évalué en enregistrant les variations de son potentiel immédiatement après son transfert à partir de l'eau distillée à des solutions de mesure acide ou basique. La figure II.3 montre deux courbes typiques  $E(t)$  obtenues pour des pH égales à 4.05 et 10.01. La tension est exprimée en pourcentage de l'écart relatif par rapport à sa valeur initiale  $E_0$  ( $|E - E_0|/\Delta E$  %).

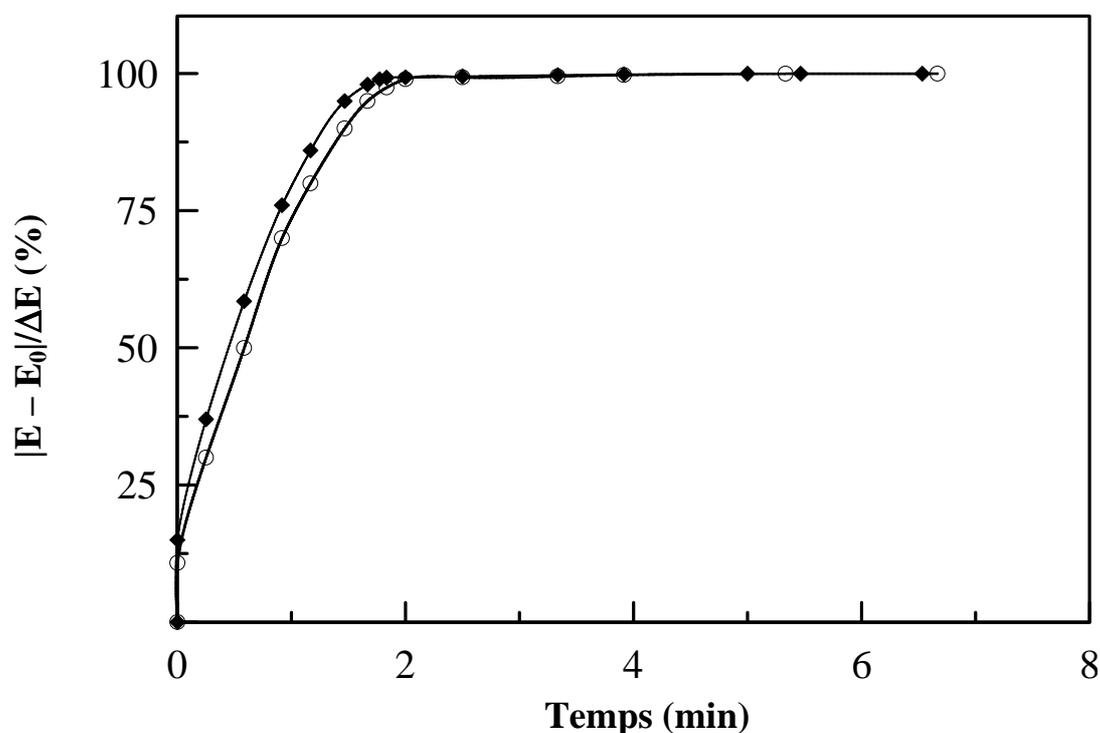


Figure II.3: La réponse de l'électrode E20 lorsqu'elle est transférée de l'eau distillée à des solutions tampons : acide (pH 4.05 (◆)) et basique (pH 10.01 (○)).  $\Delta E$  représente la différence entre les potentiels final et initial de l'électrode.

## II. Etude d'une électrode ind. de pH à réf. interne "tout solide" à base de montmorillonite-H

Comparativement aux temps de réponse des capteurs potentiométriques conventionnels, des temps de même ordre de grandeur mais légèrement plus longs, typiquement d'environ 2 min, sont observés pour les systèmes examinés. Ce résultat est expliqué par le fait que le temps de réponse d'une telle électrode est imposé par les conditions externes à la membrane. Lorsqu'une électrode est mise au contact d'une nouvelle solution, un film adhérent subsiste sur la surface de l'électrode; celui-ci se modifie suivant un processus de diffusion-migration dont la constante de temps est longue [47]. L'équilibre électrostatique établi à l'interface membrane-solution interne est caractérisé par une constante de temps encore plus longue dans le cas d'une référence interne tout solide.

### **II.3.4. Application: titrages acido-basiques**

L'utilisation de l'électrode E20 comme capteur de pH dans des titrages acides-bases a été examinée en dosant des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide acétique par une solution d'hydroxyde de sodium. Les courbes correspondantes sont très similaires à celles obtenues avec des électrodes de verre conventionnelles sur l'intervalle de pH exploré (figure II.4). Les points d'équivalence déterminés sur les deux courbes diffèrent par moins de 1%. En plus, il est utile de noter que pour de telles mesures dynamiques, le temps de réponse de l'électrode E20 est réduit jusqu'à moins de 20 s.

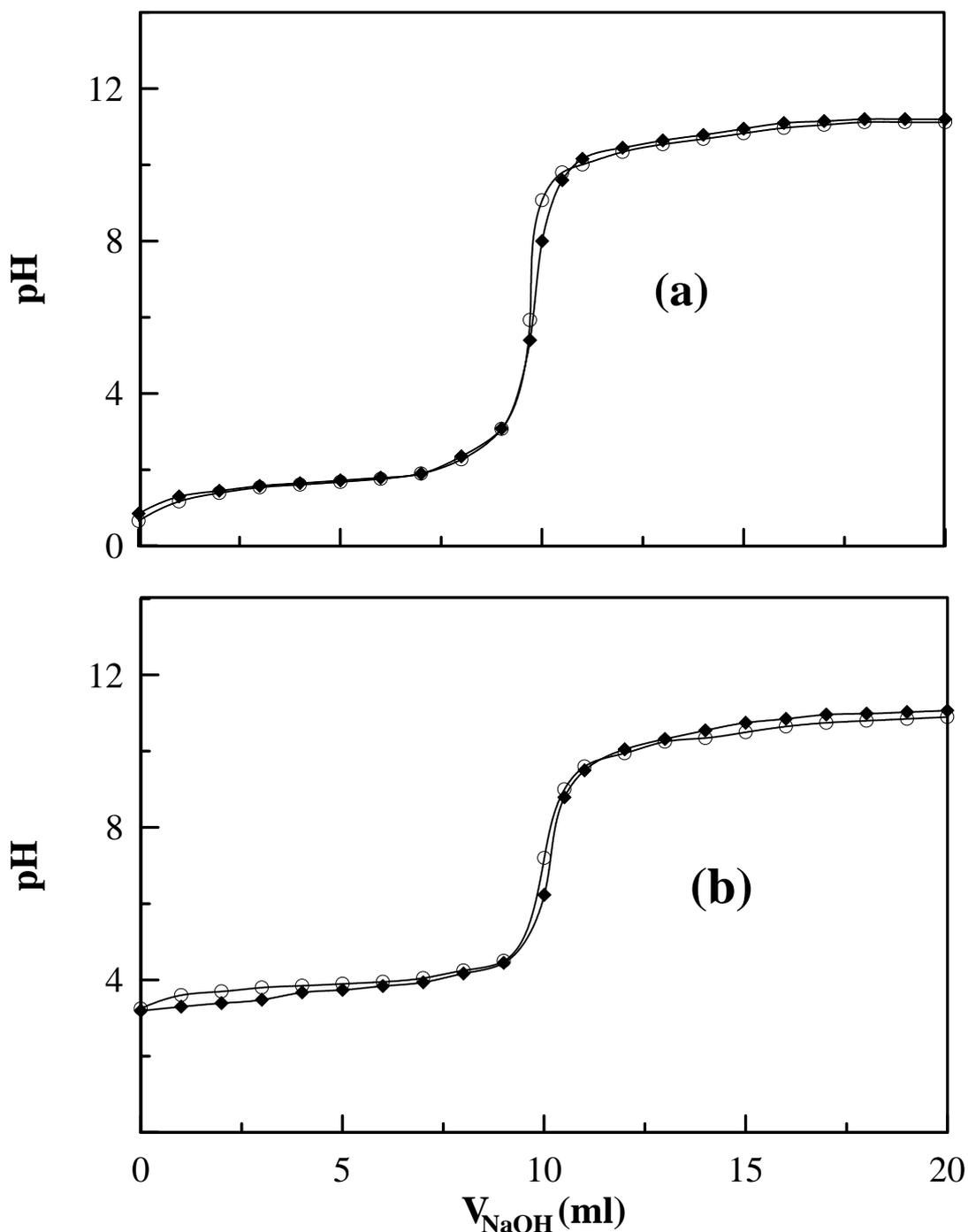


Figure II.4: Courbes de titrages de 10 ml de solutions d'acide chlorhydrique (a) et d'acide acétique (b), 0.05 M, par une solution d'hydroxyde de sodium, 0.05 M, en utilisant l'électrode E20 (◆) et une électrode de verre conventionnelle (○).

## **II.4. Conclusion**

Les résultats de cette étude montrent que les mélanges à base de montmorillonite-H pourraient fonctionner avec succès en tant que masse active interne d'un capteur de pH. La montmorillonite-H joue le rôle d'un électrolyte protonique solide, en assurant l'échange de protons à la fois avec la surface interne de la membrane de verre et avec le bioxyde de manganèse. Les performances d'un tel capteur, qui sont comparables avec ceux de l'électrode de pH commerciale, dépendent de la composition de la masse active et de l'humidité relative à l'intérieur de l'électrode. Cependant, les temps de réponse de ces capteurs, légèrement plus longs, pourraient être diminués si les contacts entre les différentes phases sont améliorés par élaboration d'une phase non poreuse. Ceci peut être fait en préparant la masse active à l'état solide en dispersant le bioxyde de manganèse et le noir d'acétylène dans une suspension colloïdale de la montmorillonite-H ou en ajoutant à la masse active un polymère conducteur protonique avec des propriétés viscoélastiques appropriées.

## Références

- [1] W. Krodatzky, Taschenbuch der praktischen pH-mesung. Müller & Steinicke, München, 1933, p. 58.
- [2] E. Biilmann, Ann. Chim. 15 (1921) 109.
- [3] J. Wang, Analytical electrochemistry, 2<sup>ème</sup> Ed., Wiley VCH, New York, 2001, p. 151.
- [4] K. Schwabe, pH-Messtechnik, Theodor Steinkopff, Dresden, 1976, pp. 102-119.
- [5] D.J.G. Ives, G.J. Janz (Eds.), Reference Electrodes, Academic Press, New York, NY, 1961.
- [6] S. Glab, A. Hulanicki, G. Edwall, F. Ingman, Anal. Chem. 21 (1989) 29.
- [7] A. Fog, R.P. Buck, Sens. Actuators 5 (1984) 137.
- [8] M.J. Taylov, S. Semancik, K.G. Kreider, Sens. Actuators B. 1 (1990) 293.
- [9] K. Pasztor, A. Sekiguchi, N. Shimo, Kitamura, H. Masuhara, Sens. Actuators B 14 (1993) 561.
- [10] P. Shuk, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, Solid State Ionics 86-88 (1996) 1115.
- [11] J. Hendrikse, W. Olthuis, P. Bergveld, Sens. Actuators B: 53 (1998) 97.
- [12] C. Bohnke, H. Duroy, J.L. Fourquet, Sens. Actuators B 89 (2003) 240.
- [13] H. Galster, pH-mesung. VCH, Weinheim, pp. 159-161.
- [14] A. Michalska, A. Hulanicki, A. Lewenstam, Analyst 119 (1994) 2417.
- [15] O. Dinten, U.E. Spichiger, N. Chaniotakis, P. Gehrig, B. Rusterholz, W.E. Morf, W. Simon, Anal. Chem. 63 (1991) 596.
- [16] H. Sangodkar, S. Sukeerthi, R.S. Srinivasa, R. Lal, A.Q. Contractor, Anal. Chem. 68 (1996) 779.
- [17] L. Nyholm, L.M. Peter, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90 (1994) 149.
- [18] X. Zhang, B. Ogorevc, J. Wang, Anal. Chim. Acta 452 (2002) 1.
- [19] G. Einsenman, Glass electrodes for hydrogen and other cations, Marcel Dekker, New York, NY, 1967.

## II. Etude d'une électrode ind. de pH à réf. interne "tout solide" à base de montmorillonite-H

- [20] H. Glaster, pH Measurements-Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation, VCH, New York, 1991.
- [21] G. Trümpler, Z. Elektrochem. 30 (1924) 103.
- [22] K. Wolf, Collegium 688 (1927) 370.
- [23] B. Le,gyel, Z. Physik. Chem. 153 (1931) 425.
- [24] M.R. Thompson, Bur. Standards J. Res. 8 (1932) 833.
- [25] P.A. Kryukov, A.A. Kryulov, Zav. Lab. 6 (1937) 619.
- [26] M.M. Shultz, O.S. Ershov, G.P. Lepnev, T.M. Grecovich, A.S. Sergeev, USSR Patent, No. 522 487 (1979).
- [27] M.M. Shultz, O.S. Ershov, G.P. Lepnev, T. M. Grecovich, A.S. Sergeev, Zh. Prikl. Khim. 52 (1979) 2487.
- [28] K.A. Kreuer, Sens. Actuators B 1 (1990) 286.
- [29] G.A. Dameskek, N.S. Bubireva, USSR Patent No. 935776 (1980).
- [30] M. Greenblatt, P. Shuk, Ext. Abst. in: Proceeding 9th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Bled, Slovenia, 17–21.08.1998, p. 239.
- [31] A. Fog, S. Atlung, International Patent, No. WO83/03304.
- [32] H. Kahil, Thèse de Doctorat, Grenoble (1985).
- [33] F. Tedjar, L. Zerroual, Sens. Actuators B 2 (1990) 215.
- [34] A. Eftekhari, Sens. Actuators B 88 (2003) 234.
- [35] A. Noll, V. Rudolf, E.W. Grabner, Electrochim. Acta 44 (1998) 415.
- [36] H. Kaden, H. Jahn, M. Berthold, Solid State Ionics 169 (2004) 129.
- [37] H. Jahn, H. Kaden, M. Berthold, Macromol. Symp. 210 (2004) 385.
- [38] H. Jahn, H. Kaden, Microchim. Acta 146 (2004) 173.
- [39] C. Deportes, M. Forestier, H. Kahil, in: Conf. Capteurs Français (La documentation Française, Paris, 1986), 1986, p. 193.
- [40] L. Zerroual, L. Telli, Sens. Actuators B 24–25 (1995) 741.
- [41] S.H. Sheffield, A.T. Howe, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 929.

## II. Etude d'une électrode ind. de pH à réf. interne "tout solide" à base de montmorillonite-H

- [42] P. Pascal, Nouveau Traite de Chimie Minérale, Vols. 13–2, Masson, Paris, 1961, p. 1338.
- [43] J. Wang, Analytical electrochemistry, 2<sup>ème</sup> Ed., Wiley VCH New York, 2001, p. 149.
- [44] N. Aliouane, A. Hammouche, M. Boutahala, Ext. Abst. in: Proceeding 9th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Bled, Slovenia, 17–21.08.1998, p. 111.
- [45] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahim, Solid State Ionics 184 (2002) 103.
- [46] D.J.G. Ives, G.J. Janz, in: Reference Electrodes: Theory and Practice, Academic Press, New York, 1961, p. 249.
- [47] Z. Hanane, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle, Grenoble (France) (1982).

## **Chapitre III**

**Elaboration de nouveaux matériaux d'anode pour  
générateurs "tout solide" :  
Zn/ montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub>**



## Chapitre III. Elaboration de nouveaux matériaux d'anode pour générateurs "tout solide" : Zn/ montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub>

### III.1. Etude bibliographique

#### III.1.1. Introduction

Les systèmes d'emmagasinage de l'énergie électrique à électrolytes aqueux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH,...) présentent des caractéristiques appréciables et trouvent depuis longtemps un succès réel. En fait, l'état liquide permet d'obtenir un bon contact avec les électrodes et par conséquent des générateurs électrochimiques de grande puissance. Néanmoins, ces générateurs présentent plusieurs inconvénients parmi lesquels on cite : (a) la corrosion et la passivation des électrodes, (b) la consommation du solvant par électrolyse lors de la recharge, (c) les domaines de stabilité électrochimique des électrolytes aqueux sont restreints, ce qui limite leur énergie massique et (d) le dégagement gazeux dû aux réactions secondaires interdit la conception des générateurs parfaitement étanches sans risque de fuite de l'électrolyte. Beaucoup de tentatives ont été menées pour résoudre ces problèmes. De nombreux efforts ont été orientés vers la substitution des électrolytes aqueux par des conducteurs ioniques à l'état solide. L'utilisation des générateurs électrochimiques à électrolyte solide pourrait permettre de surmonter bon nombre de problèmes observés dans les systèmes à électrolytes liquides conventionnels cités auparavant. Ainsi, ces systèmes à l'état "tout solide" présentent plusieurs avantages tels que: (a) des domaines de stabilité de potentiel plus larges en comparaison avec leurs homologues à l'état liquide, une corrosion des électrodes plus faible grâce au nombre de transport anionique négligeable dans l'électrolyte et absence de fuite de liquide corrosif.

Cette approche consiste à utiliser comme matériaux d'électrodes des composés qui permettent durant la charge et la décharge, respectivement, l'intercalation et la désintercalation des ions mobiles dans l'électrolyte solide de faible rayons ioniques tels que: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> etc. Cependant, la plupart des contributions ont été faites avec des générateurs à base de Li<sup>+</sup> à cause de la disponibilité de bon conducteurs par des ions Li<sup>+</sup> à l'état solide, la large fenêtre de stabilité électrochimique [1,2] et la densité d'énergie élevée des batteries (primaires ou secondaires) au lithium [3]. Néanmoins, cette famille de générateurs électrochimiques a pour principaux verrous: la difficulté de manipulation des électrodes de lithium, la sécurité et le coût élevé [4].

### III.1.2. Générateurs électrochimiques protoniques "tout solide"

Etant donné que le rayon ionique de l'ion  $H^+$  est plus faible que celui de  $Li^+$ , les batteries solides à base de proton peuvent constituer une alternative des batteries au lithium. Récemment, un progrès considérable a été fait dans le domaine de développement de nouveaux matériaux d'électrolytes solides de conductivité protonique élevée. Malgré la faible fenêtre de stabilité électrochimique comparée avec celle des batteries au lithium, les générateurs électrochimiques à électrolytes solides conducteurs protoniques peuvent être considérés comme une alternative effective, de faible coût, pour des applications des batteries à faible densité d'énergie [5,6]. Récemment, des efforts considérables ont été consacrés au développement des cellules électrochimiques, primaires ou secondaires, utilisant des électrolytes solides conducteurs protoniques.

Un générateur électrochimique idéal à électrolyte solide, impliquant des réactions protoniques, doit contenir une anode capable de fournir, lors de la décharge, des ions  $H^+$  à l'électrolyte dans lequel ils sont transportés jusqu'à la cathode où ils doivent être intercalés (figure III.1). Lorsque le générateur fonctionne en recharge, s'il est rechargeable (système secondaire), les protons font le chemin inverse [5,7].

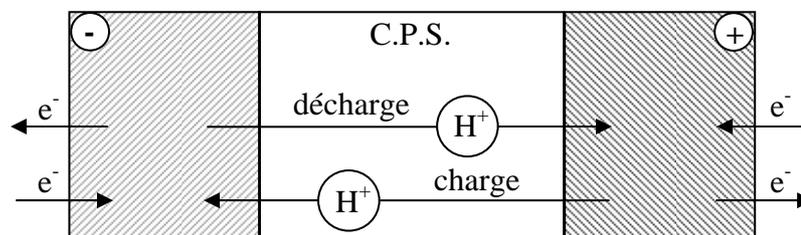


Figure III.1: Principe de fonctionnement d'un générateur à électrolyte conducteur protonique solide (C.P.S.) et deux électrodes à conduction mixte protonique-électronique [5].

### III.1.3. Les électrolytes solides conducteurs protoniques

Dans ces dernières années, un grand nombre de composés, organiques et minéraux, faisant preuves de conduction protonique élevée ont été utilisés en tant qu'électrolyte dans des systèmes électrochimiques "tout solide". Parmi les conducteurs protoniques à l'état solide on distingue; les électrolytes organiques (éventuellement des polymères), les matériaux inorganiques et les composites hybrides organiques/inorganiques. Les électrolytes solides protoniques les plus utilisés dans des systèmes électrochimiques, à température ambiante, sont à base de polymères tels que l'alcool polyvinylique (PVA) dopé par KOH [8,9-13], l'oxyde de polyéthylène (POE) dopé par KOH [14,15] ou par NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> [7], l'hydroxyde de tétraméthylammonium: (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH.5H<sub>2</sub>O [16,17]. Toutefois, plusieurs composés minéraux montrant une conduction protonique élevée tels que: Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.xH<sub>2</sub>O [18,19], HSbO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O [20,21], le gel de silice dopé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [22], l'hydrogénophosphate d'uranyle tétrahydraté (HUO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O: HUP) [6,23,24], les hétéropolyacides: acides phosphotungstique (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.nH<sub>2</sub>O) et phosphomolybdique (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.nH<sub>2</sub>O) [25-27], les composites hétéropolyacides-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [4] et la montmorillonite protonée (montmorillonite-H) [28,29] ont été développés pour des applications dans les générateurs électrochimiques "tout solide".

### III.1.4. Matériaux de cathodes pour générateurs protoniques "tout solide"

Au niveau de la cathode, le choix des matériaux d'insertion (de type M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), habituellement utilisés comme pôles positifs dans les générateurs à électrolytes aqueux, ne pose pas de problèmes d'échange de proton avec l'électrolyte conducteur protonique. Les principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans les générateurs électrochimiques à électrolyte solide protonique sont MnO<sub>2</sub> [11,27,30-35], PbO<sub>2</sub> [4,7,30-32,34,36], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [4,7,], V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> [34,37], NiOOH dans les systèmes "tout solide" nickel-métal hydrure (Ni/MH) [9,14,15,22,26,38] et un conducteur mixte: l'hexacynoferrate II de fer III (bleu de Prusse: K<sup>+</sup>Fe<sup>2+</sup>[Fe<sup>3+</sup>(CN<sup>-</sup>)<sub>6</sub>]) [39] qui sont compatibles avec les électrolytes conducteurs protoniques testés. La cathode à base de MnO<sub>2</sub> a été trouvée capable de combiner une haute capacité de décharge et une densité d'énergie élevée [40]. Tenant compte de ces remarquables performances, ce matériau sera utilisé comme électrode positive des générateurs électrochimiques étudiés dans ce chapitre.

### III.1.5. Matériaux d'anodes pour générateurs protoniques "tout solide"

Contrairement aux matériaux de cathodes, le choix du matériau de l'anode pour des systèmes protoniques "tout solide" s'avère plus difficile. Le matériau anodique d'un générateur électrochimique protonique idéal doit être capable de maintenir un approvisionnement de protons au cours de la décharge. De tels matériaux doivent être des hydrures ou des sels hydratés associés à des métaux [5,6,24].

Dans les premières études effectuées sur ce type de cellules, des éléments métalliques simples (Zn, Pb ou Fe) ont été employés comme matériaux d'anode [41,42], mais la possibilité de l'échange ionique à l'interface électrode/électrolyte est incertaine du fait que le matériau anodiques doit pouvoir maintenir un approvisionnement en ions H<sup>+</sup> durant le fonctionnement du générateur en décharge. En outre, les hydrures métalliques présentent une bonne réversibilité vis-à-vis l'échange de proton avec des électrolytes solides protoniques et les générateurs métal hydrure utilisant un électrolyte solide trouvent récemment un grand intérêt [9,14,22,26,27,38]. Néanmoins, ce type de générateurs ne peut pas fournir une force électromotrice suffisante [23,43,44].

Dans l'autre approche, des électrodes négatives composites à base de zinc, constituée de mélange de Zn et ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O [4,7,33,35,36] ou de Zn, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O et Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O [6] ont été utilisées avec succès. Cette dernière électrode composite a révélé des caractéristiques prometteuses : la présence du sulfate de zinc stabilise le potentiel de l'électrode à une valeur aussi basse que celle du système Zn/Zn<sup>2+</sup> et le phosphate de sodium est, grâce à ses sites cristallographiques équivalents et ses molécules d'eau d'hydratation, responsable de l'accueil des cations Zn<sup>2+</sup> produits par oxydation et de l'échange réversible des protons avec l'électrolyte.

### III.1.6. Objectif

Dans le but d'engager la montmorillonite-H, étudiée dans les deux premiers chapitres, en tant qu'électrolyte protonique dans un générateur électrochimique "tout solide" et de contribuer à l'amélioration des performances de générateurs protonique, le présent chapitre vise l'élaboration et la caractérisation d'une électrode négative composite constituée à base de zinc. Notre choix est porté sur le zinc du fait que les systèmes à base de cet élément présentent plusieurs avantages tels que: la faible toxicité du zinc, le faible coût, la grande disponibilité des ressources naturelles, la haute stabilité et une densité spécifique et volumique élevée. Le sel hydrate associé au zinc dans l'anode est un sel double : l'ammonium zinc sulfate mixte

hydrate : (connu sous le nom de sel de Tutton:  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et noté AZS). Un tel sel double posséderait en même temps, les propriétés de stabiliser le potentiel du zinc, d'accueillir les cations  $\text{Zn}^{2+}$  issus de l'oxydation et de générer des protons par décomposition de ses molécules d'eaux d'hydratation.

## III.2. Procédure expérimentale

### III.2.1. Synthèse

Le sel double  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été préparé par évaporation à l'air ambiant à 20°C, d'un mélange de deux solutions aqueuses équimolaires ( $0.2 \text{ mol l}^{-1}$ ) de sulfate de zinc hydraté ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo) et sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Prolabo). Une semaine après, de larges cristaux incolores de quelques mm de dimensions ont été isolés et séchés à l'air libre. Leur forme est illustrée par la photo de microscopie électronique à balayage de la figure III.2. Ces cristaux ont été ensuite broyés pour obtenir une poudre fine dont le diamètre moyen des grains est d'environ 10  $\mu\text{m}$  destinée à l'analyse physico-chimique et à l'utilisation dans la masse anodique composite des générateurs.

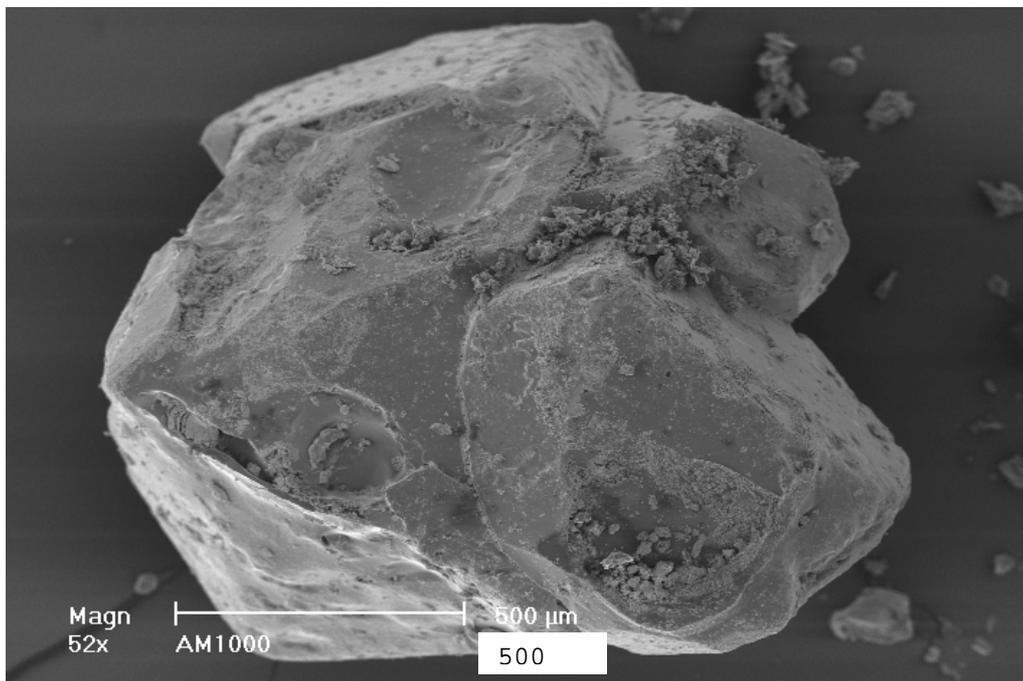


Figure III.2: Photographie obtenue en microscopie électronique à balayage d'un cristal de  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

L'électrolyte solide utilisé dans cette partie est une montmorillonite protonnée qui a été obtenue à partir d'une montmorillonite-Na, selon une procédure qui consiste à un échange cationique dans une solution d'acide chlorhydrique 4 mol l<sup>-1</sup> de concentration, sous agitation, à une température de 70°C, pendant deux heures [28]. Le produit obtenu a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée et puis séché à l'air ambiant. Sa structure cristalline a été confirmée par caractérisation par diffraction des rayons X. La conductivité protonique de la montmorillonite-H augmente de 10<sup>-7</sup> à 2.2 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> lorsque l'humidité relative environnante passe de 0.2 à 0.9, à 25°C [29,45].

Des échantillons de montmorillonite-H ont été séjournés, avant leurs utilisations, pendant 7 jours dans un dessiccateur dans lequel une humidité relative environnante peut varier dans un large intervalle de 0.1 à 0.9 grâce à des mélanges appropriés eau-acide sulfurique [46] et contrôlée à l'aide d'un thermohygromètre de type HR270.

#### **III.2.2. Techniques de caractérisation physico-chimique**

La diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur la poudre de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O à l'aide d'un diffractomètre Philips PM8209 en utilisant la radiation Cu K<sub>α</sub> de longueur d'onde  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  avec un monochromateur secondaire de graphite.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Labsys TG DTA16 de type Setaram. Les expériences ont été pilotées sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) avec une vitesse de chauffe de 5°C mn<sup>-1</sup> dans l'intervalle de température allant de l'ambient (~ 20°C) jusqu'à 1000°C.

#### **III.2.3. Préparation des cellules et caractérisation électrochimique**

Les générateurs électrochimiques "tout solide" complets ont été assemblés par pression successive des masses de l'anode, de l'électrolyte et de la cathode dans un même moule cylindrique en acier pour obtenir une pastille de 13 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. La masse active de l'électrode négative (200 mg), constituée d'un mélange de poudres de Zn (Riedel-de Haen) et de sel double en proportions données, a été introduite en premier et tassée avec une pression modérée. Une quantité (200 mg) de la poudre de l'électrolyte protonique (montmorillonite-H) a été ajoutée sur l'anode précompactée et l'ensemble (anode + électrolyte) a été pressé légèrement de nouveau. Ensuite, une quantité connue (200 mg) de la masse active positive, constituée de dioxyde de manganèse (variété  $\gamma$

chimique, Sedema), a été ajoutée par dessus et l'ensemble des trois parties du générateur a été compacté sous 7 ton cm<sup>-2</sup>. Enfin, la cellule a été montée sur un support, conçu spécialement pour effectuer l'étude électrochimique sur ces générateurs électrochimiques "tout solide", et placée dans un récipient avec une humidité relative interne fixée.

Des cellules électrochimiques à trois électrodes ont été préparées afin de pouvoir évaluer les polarisations de l'anode et de la cathode séparément dans les générateurs "tout solide" durant l'étude électrochimique. Une électrode de comparaison est obtenue par division de la couche de l'anode en deux parties égales (figure III.3), selon la procédure décrite par Hammouche et al. [47]. Durant les décharges, l'une de ces deux parties est traversée par le courant électrique et fonctionne en tant qu'électrode de travail (de surface = 0.45 cm<sup>2</sup>) tandis que l'autre, qui demeure à son état d'équilibre, joue le rôle d'une électrode de comparaison. La f.é.m. de la cellule et les potentiels des deux demi cellules sont enregistrés continuellement durant les tests.

Après démoulage, les générateurs électrochimiques sont laissés au repos pendant une durée de 18 h après laquelle leur f.é.m. devient constante. La valeur moyenne de la f.é.m. s'élève à 1.81 V. Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant un potentiostat-Galvanostat de type PGP 201 Radiometer et enregistrées à l'aide d'un enregistreur de type BBC Gorez Metrawatt SE 120.

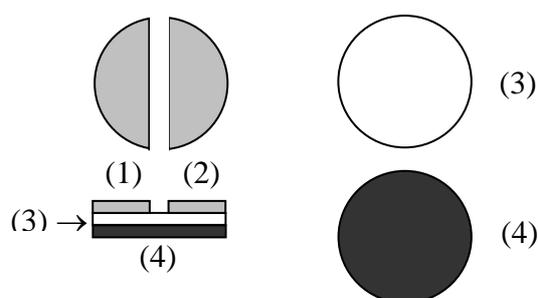


Figure III.3: Représentation schématique de la forme du générateur électrochimique "tout solide" avec électrode de comparaison. (1): L'électrode de travail à base de zinc, (2): l'électrode de comparaison identique à l'électrode de travail, (3): l'électrolyte conducteur protonique solide (montmorillonite-H) et (4): la cathode en MnO<sub>2</sub>.

### III.3. Résultats et discussion

#### III.3.1. Diffraction des rayons X

Le résultat de diffraction des rayons X pour le sulfate de zinc hydraté (figure III.4) est très similaire à celui de la phase pure du sel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O donné dans les fiches JCPDS (ASTM 35-0767). Il cristallise dans un système monoclinique avec des paramètres de maille ( $a = 6.251 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.517 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.239 \text{ \AA}$  et  $\beta = 106.834^\circ$ ) très proches de ceux reportés par Cotton et all. [48,49] pour le même composé.

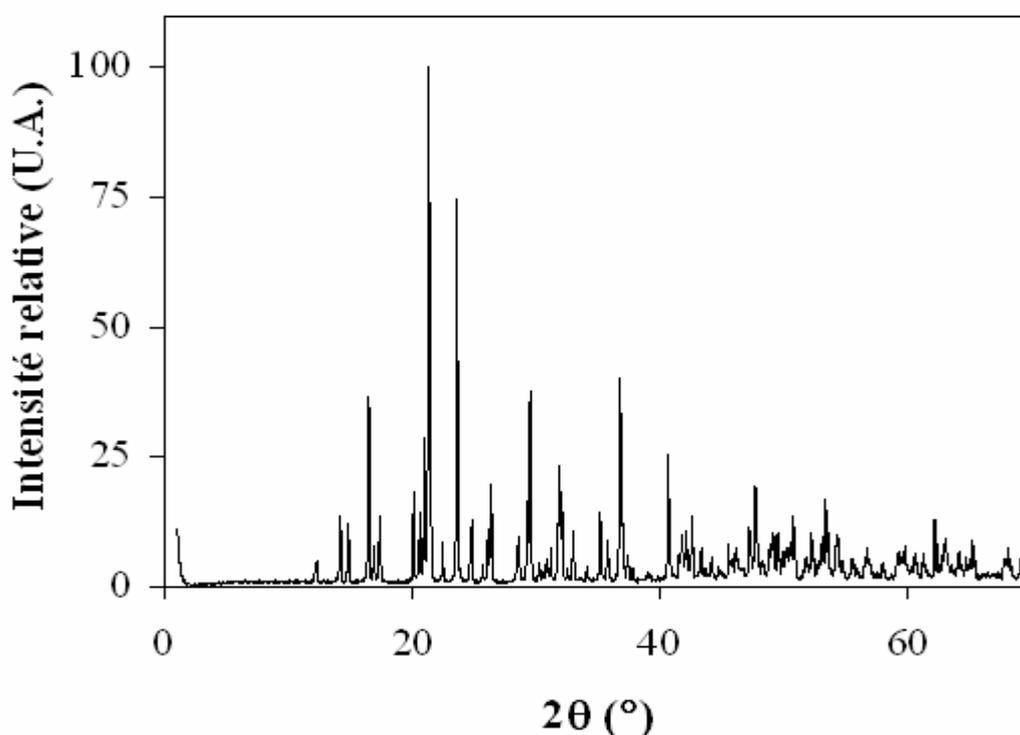


Figure III.4: Diffractogramme des rayons X du sel double (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O préparé au laboratoire.

#### III.3.2. Analyses thermiques

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle du sel double (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O sont montrées sur la figure III.5. Dans la première étape de la décomposition thermique, qui débute à 60°C et qui s'étend jusqu'à 125°C, l'échantillon analysé perd ses molécules d'eau d'hydratation. La perte de masse est estimée à 27.3%, ce qui

### III. Elaboration de nouveaux matériaux d'anode pour générateurs "tout solide": Zn/Mte-H/MnO<sub>2</sub>

correspond exactement à six (6) molécules d'eau par molécule de sel double. Simultanément, la courbe de l'ATD montre un pic endothermique intense autour de 120°C.

Etant donné que cet l'état d'hydratation du sel de Tutton est thermiquement stable au dessous de 60°C, on s'attend à ce que le composé étudié montre un comportement stable et reproductible lorsqu'il est utilisé dans des cellules électrochimiques fonctionnant à une température proche de la température ambiante.

Dans l'intervalle de température 260-440°C, une autre perte de masse de 31.7% a lieu en étapes consécutives très rapprochées, correspondant à la décomposition de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en sulfate de zinc (ZnSO<sub>4</sub>), en produisant NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>3</sub> [50]. La courbe de l'ATD montre trois pics endothermiques dans cet intervalle de température. Enfin, entre 650 et 1000°C, une autre perte de masse de 20.8% est observée. Cette étape correspond à la décomposition du sulfate de zinc en ZnO, SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Ce processus est caractérisé par deux pics endothermiques sur la courbe de l'ATD.

La perte de masse totale enregistrée pour les trois étapes de décomposition est de 79.8%, donnant l'oxyde de zinc à l'état solide comme produit final. Ces résultats confirment la composition chimique du sel double synthétisé.

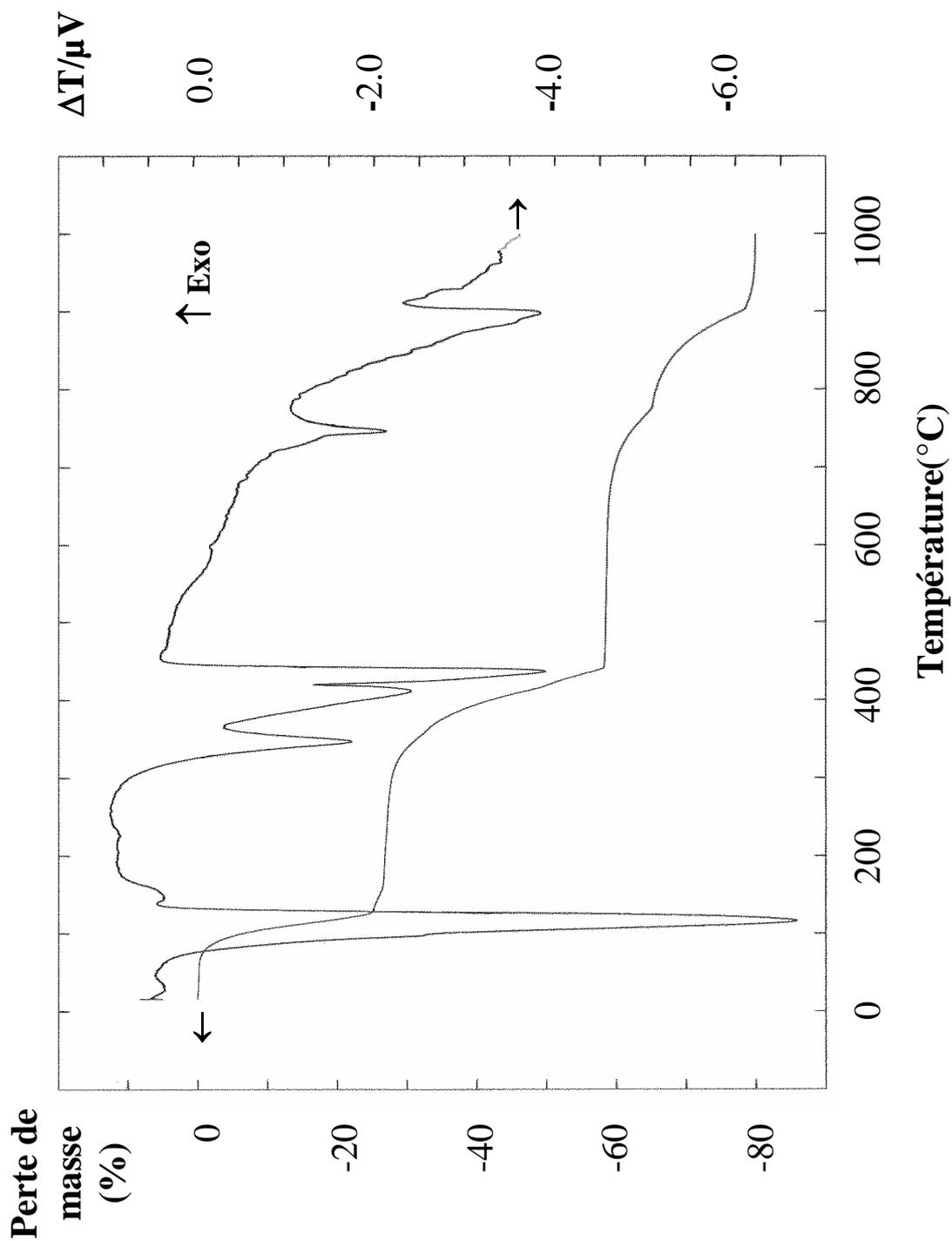


Figure III.5: Courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD) du  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  synthétisé.

### III.3.3. Caractéristiques de décharges

#### III.3.3.1. Optimisation de la composition de la masse active négative

Les caractéristiques de décharge, sous une densité de courant anodique de 1.00 mA cm<sup>-2</sup>, de quelques cellules typiques à trois électrodes avec des électrodes positives identiques mais de différentes compositions des électrodes négatives sont données dans la figure III.6. Notons que le déséquilibre observé sur les polarisations de l'anode et de la cathode résulte en partie de l'inégalité des surfaces de ces électrodes. La composition de la masse active négative, qui est constituée d'un mélange de Zn et d'AZS, a été optimisée en variant le taux massique du AZS dans l'intervalle 10-90% tout en gardant les autres constituants du générateur inchangés.

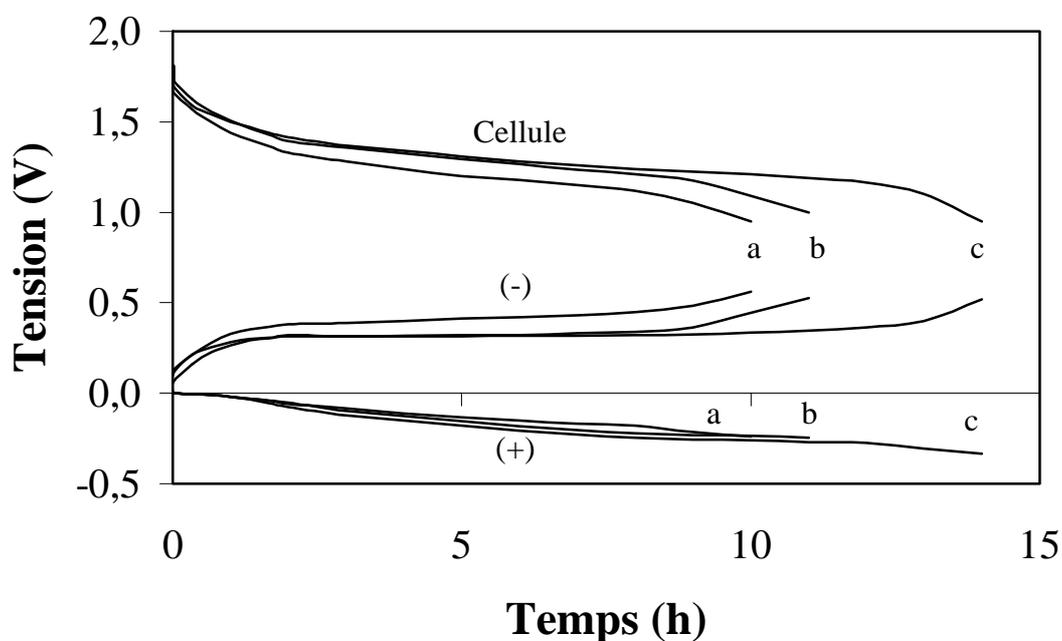


Figure III.6: Evolution de la f.é.m. de la cellule (Cellule), la polarisation anodique (-) et la polarisation cathodique (+) à 1.00 mA cm<sup>-2</sup> et HR = 0.9 d'une cellule Zn/montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub> à trois électrodes préparée en fonction de la composition de la masse active négative (Zn:AZS en % mass.): (a) 85:15, (b) 50:50 et (c) 65:35.

Ces systèmes à base de AZS manifestent un comportement approprié avec des capacités spécifiques expérimentales atteignant 30 Ah kg<sup>-1</sup>, quand elle est rapportée à l'unité de la masse totale de la cellule. Les valeurs maximales de la capacité expérimentale recueillie

de ces cellules sont obtenues pour des anodes contenant environ 35% de AZS comme le montre la figure III.7. Les anodes composites contenant très peu de l'un ou l'autre des constituants (Zn ou AZS) donnent des résultats trois fois moins bons, similaires à ceux reportés pour des anodes contenant uniquement l'élément métal [36,40]. Un tel comportement témoigne du rôle indispensable du sel double ammonium zinc sulfate hydrate dans la cinétique des réactions aux électrodes.

La capacité maximale est effectivement observée pour le mélange qui présente des aires de surface de grains de chaque constituant presque égales. L'aire de surface peut être estimée simplement de leurs densités respectives ( $d_{Zn} = 7.14$  et  $d_{AZS} = 1.93$ ) [51] et des dimensions moyennes des grains ( $\phi_{Zn} = 5 \mu m$  et  $\phi_{AZS} = 10 \mu m$ ). Ainsi, un maximum de surface de contact et par conséquent un minimum de chute de tension (f.é.m.) est attendu pour un tel composite.

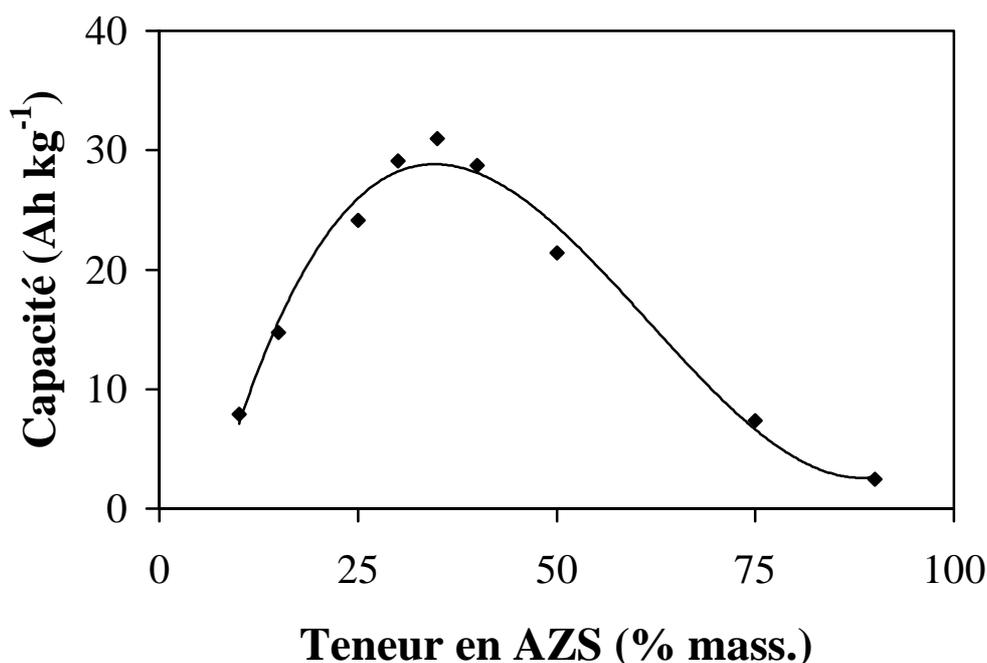


Figure III.7: Variation de la capacité de décharge avec la composition de la masse de l'anode composite à  $1.00 \text{ mA cm}^{-2}$  et  $HR = 0.9$ .

Des décharges ont été faites sur des cellules à deux électrodes en utilisant la composition optimale de l'anode, avec des densités de courant variant de  $0.10$  à  $1.00 \text{ mA cm}^{-2}$  jusqu'à une tension de coupure de courant de  $1.0 \text{ V}$  (figure III.8). Les caractéristiques obtenues expérimentalement, récapitulées dans le tableau III.1, semblent beaucoup plus

intéressantes que celles reportées dans la littérature pour ce type de systèmes "tout solide" [6,36,37,40], montrant en particulier, une petite variation sur une décade de densité de courant. D'autres améliorations des performances de ces générateurs peuvent être apportées par optimisation des masses des autres constituants de la cellule.

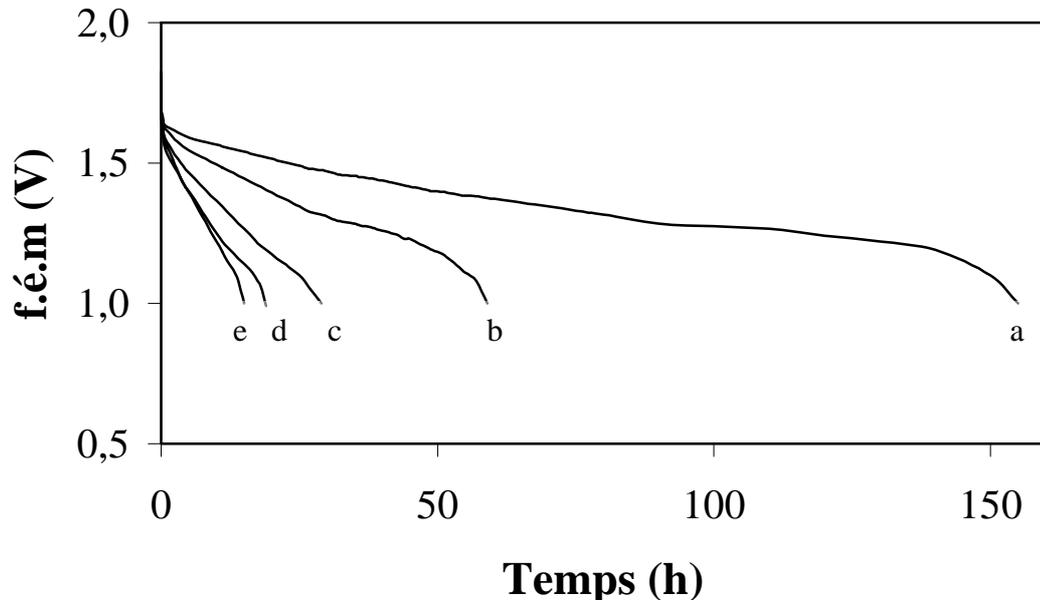


Figure III.8: Caractéristiques de décharge des cellules complètes obtenues à HR = 0.9 pour différentes densités de courant (mA cm<sup>-2</sup>): (a) 0.10; (b) 0.25; (c) 0.50; (d) 0.75 et (e) 1.00.

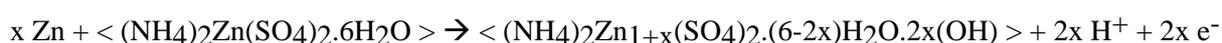
Sous humidité relative de 0.75 et des densités de courant moyennes (jusqu'à 0.50 mA cm<sup>-2</sup>), des capacités élevées (20 Ah kg<sup>-1</sup>) ont été également obtenues. Cependant, pour des faibles humidités, une diminution rapide de la capacité a été observée. Ce comportement peut être attribué à la déshydratation de l'électrolyte qui présente dans ces conditions une conductivité électrique faible [29,45]. L'anode composite reste stable, puisque le sel double montre, à température ambiante, un état d'hydratation fixe sur l'intervalle d'humidité relative environnante 0.1-0.9.

Tableau III.1. Performances de décharge des cellules complètes Zn/montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub> à différentes densités de courant, HR = 0.9 et pour une tension de coupure de 1.0 V.

$i$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$C$ (Ah kg <sup>-1</sup> )	$W$ (Wh kg <sup>-1</sup> )
0.10	33.2	43.3
0.25	32.6	41.0
0.50	32.1	40.9
0.75	31.5	42.1
1.00	30.9	42.1

### III.3.3.2. Mécanisme de la réaction anodique

Les courbes du potentiel de l'anode, mesuré par rapport à l'électrode de comparaison, présentées sur la figure III.6 sont typiquement sous forme de vagues, suggérant que la masse active négative fonctionne dans cet intervalle de potentiel comme une solution solide. Selon le mécanisme de la réaction anodique proposé pour ce type d'électrode [6], le sel double devrait être capable d'échanger des ions H<sup>+</sup> avec l'électrolyte solide conducteur protonique et recevoir les cations Zn<sup>2+</sup> issus de l'oxydation du zinc lors de la décharge. La réaction globale peut être considérée comme un processus d'insertion des cations Zn<sup>2+</sup>:



Cette hypothèse est prouvée à l'aide de l'analyse par diffraction des rayons X de l'anode composite, à différents états de décharge, qui montre l'absence de tous nouveaux pics dus à la formation de nouvelle phase cristalline (en particulier l'hydroxyde de zinc), autre que ceux du mélange zinc et sel double AZS. La formation d'une solution solide hôte d'insertion résulte de la présence d'espace dans la structure cristalline de l'AZS [52]. Afin de mettre en évidence le rôle important de la structure de la phase du sel double dans l'insertion des cations Zn<sup>2+</sup>, des cellules ont été fabriquées en substituant successivement le AZS dans l'anode composite par une quantité équivalente de chacun des matériaux de départ (c'est-à-dire ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) et de leur mélange, tous étant hydratés et présentant des caractéristiques morphologiques très proches de celles du AZS. Les courbes de décharges appropriées, montrées sur la figure III.9, donnent des capacités n'excédant guère les 20% de celle obtenue,

dans les mêmes conditions, avec AZS. Ceci donne une évidence supplémentaire du rôle de la structure du sel double dans l'insertion des cations Zn<sup>2+</sup>; les autres sels testés manifestent moins de capacité pour un tel processus d'insertion.

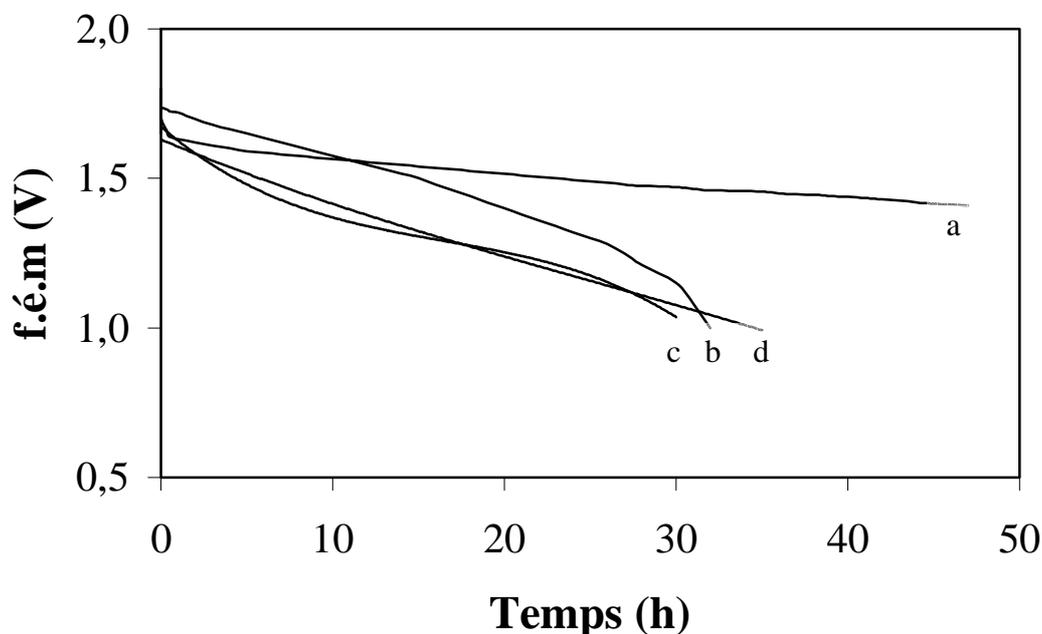


Figure III.9: Caractéristiques de décharge des cellules complètes à 0.1 mA cm<sup>-2</sup> et HR = 0.9, fabriquées en substituant l'AZS (a) dans l'anode composite par une quantité équivalente de (b) ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, (c) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, (d) mélange de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O.

Durant le processus anodique, les protons doivent également être fournis par la masse de l'électrode négative. A cet égard, les cations ammonium et les molécules d'eau d'hydratation, peuvent fournir ces protons. L'identification de la source réelle des protons a été mise en évidence en substituant le sel double AZS dans l'anode composite par une quantité équivalente de potassium zinc sulfate: K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Le potassium zinc sulfate hydraté est également un sel de Tutton qui a été préparé dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour la préparation d'AZS. La caractéristique de décharge tracée dans ce cas (figure III.10) est presque identique à celle obtenue en utilisant l'ammonium zinc sulfate (AZS), indiquant que les protons sont produits durant l'oxydation exclusivement par les molécules d'eau d'hydratation selon la réaction globale mentionnée ci-dessus; les cations ammonium ne participent apparemment pas dans cette réaction. Ce résultat prouve que, pour assurer son fonctionnement approprié, un tel constituant de l'anode doit être hydraté et à cet

égard, l'état d'hydratation stable de l'ammonium zinc sulfate dans un large domaine de HR est considéré comme un avantage. La capacité très élevée observée dans ces essais (environ 30 Ah kg<sup>-1</sup>) montre que quatre molécules d'eau parmi les six molécules d'eau de structure par unité structurale de sel double ont contribué à la réaction anodique.

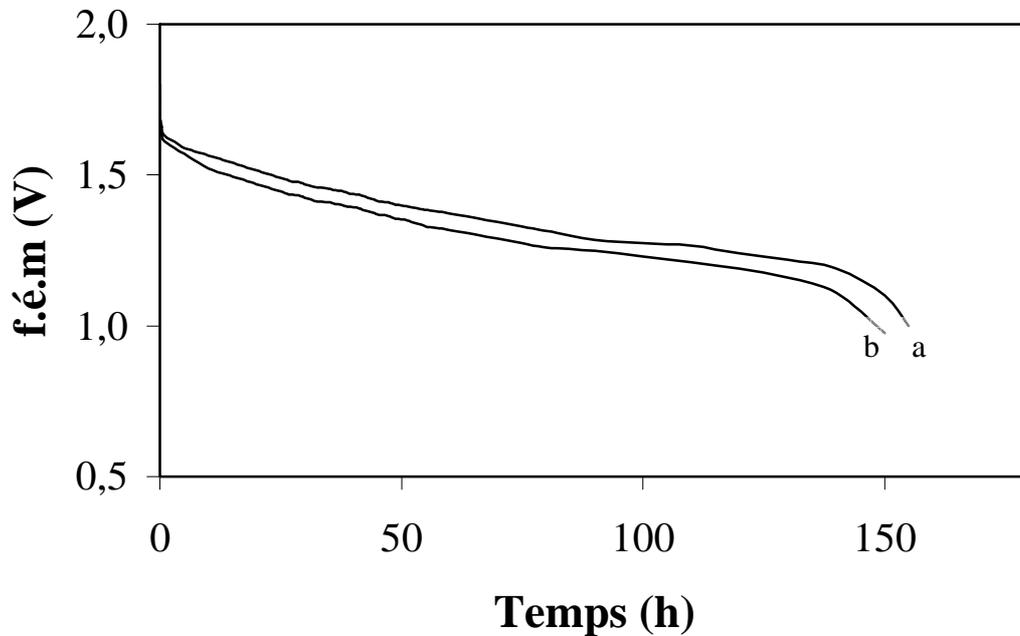


Figure III.10: Caractéristiques de décharge des cellules complètes à 0.1 mA cm<sup>-2</sup> et HR = 0.9, fabriquées en remplaçant AZS (a) dans l'anode composite par K<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (b).

### **III.4. Conclusion**

Il a été établi que le sel double  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , associé au zinc, forme une anode composite performante pour les générateurs électrochimiques Zn/montmorillonite-H/MnO<sub>2</sub> "tout solide" qui présentent une capacité et une énergie spécifiques relativement élevées. Ce sel double présente la possibilité d'échanger des ions  $\text{H}^+$  avec l'électrolyte solide conducteur protonique (montmorillonite-H) et recevoir les cations  $\text{Zn}^{2+}$  résultant de l'oxydation, simultanément, à des potentiels stables et durables. Cette affirmation est basée sur les résultats des analyses thermiques et confirmée par l'examen par diffraction des rayons X de la masse active composite de l'anode à différents états de décharge. Il peut être déduit de ces résultats que de telles caractéristiques sont assez communes à certains sels de Tutton. Les résultats obtenus sont encourageants, bien qu'ils devraient être optimisés davantage. Ces systèmes méritent des investigations supplémentaires par optimisation de la masse des autres constituants de la cellule, d'une part, et par association de l'anode composite à base de sel double hydraté un électrolyte et des matériaux de l'électrode positive appropriés, d'autre part.

## **Références**

- [1] S. Chandra (Ed.), Superionic Solids-Principles and Applications, North Holland, Amsterdam, 1981.
- [2] M.Z.A. Munshi (Ed.) Handbook of Solid-State Batteries and Capacitors, World Scientific, Singapore, 1995.
- [3] B. Scrosati, R.J. Neat, Lithium-Polymer Batteries, in "Applications of Electroactive Polymers", (Edited by B. Scrosati), Chapman & Hall, London (1993), p. 182.
- [4] N. Lakshmi, S. Chandra, J. Power Sources 108 (2002) 256.
- [5] Ph. Colomban (Ed.), Proton Conductors: Membranes and Gels-Materials and Devices, Cambridge University Press, New York, 1992.
- [6] J. Guitton, B. Dongui, R. Mosdale, M. Forestier, Solid State Ionics 28-30 (1988) 847.
- [7] R. Pratap, B. Singh, S. Chandra, J. Power Sources 161 (2006) 702.
- [8] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, Solid State Ionics 133 (2000) 256.
- [9] A.A. Mohamad, N.S. Mohamad, Y. Alias, A.K. Arof, J. Alloys Comp. 337 (2002) 208.
- [10] A.A. Mohamad, N.S. Mohamad, M.Z.A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Alias, A.K. Arof, Solid State Ionics 156 (2003) 171.
- [11] G.Q. Zhang, X.G. Zhang, Solid State Ionics 160 (2003) 155.
- [12] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, J. Membr. Sci. 275 (2006) 127.
- [13] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, J. Membr. Sci. 280 (2006) 802.
- [14] N. Vassal, E. Salmon, J.F. Fauvarque, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 20.
- [15] A. Yuan, J. Zhao, Electrochim. Acta 51 (2006) 2454.
- [16] N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, H. Isikawa, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 355.
- [17] N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, H. Isikawa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 906.
- [18] M. Mohri, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Yoneda, Sharp Technol. J. 34 (1986) 97.
- [19] T. Yoneda, S. Satoh, M. Mohri, Sharp Technol. J. 38 (1987) 55.

### III. Elaboration de nouveaux matériaux d'anode pour générateurs "tout solide": Zn/Mte-H/MnO<sub>2</sub>

- [20] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, *Solid State Ionics* 127 (2000) 49.
- [21] L. Zerroual, R. Fitas, B. Djellouli, N. Chelali, *J. Power Sources* 158 (2006) 837.
- [22] C. Iwakura, K. Kumagae, K. Youshiki, S. Nohara, N. Furukawa, H. Inoue, T. Minami, M. Tatsumisago, A. Matsuda, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1499.
- [23] P. De Lamberterie, M. Forestier, J. Guitton, A. Rouault, R. Fruchart, D. Fruchart, C. R. Acad. Sci. Sec. II 300 (1985) 663.
- [24] H. Kahil, M. Forestier, J. Guitton, in: J. Jenson (Ed.), *Solid State Protonic Conductors III* La grande Motte (France), Odense University Press, 1984, p. 84.
- [25] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *Chem. Lett.* (1979) 17.
- [26] K. Hatakeyama, H. Sakaguchi, K. Ogawa, H. Inoue, C. Iwakura, T. Esaka, *J. Power Sources* 124 (2003) 559.
- [27] H. Sakaguchi, K. Hatakeyama, T. Yamaguchi, H. Inoue, C. Iwakura, T. Esaka, *Res. Chem. Intermed.* 32 (2006) 483.
- [28] S.H. Sheffield, A.T. Howe, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 929.
- [29] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahim, *Solid State Ionics* 184 (2002) 103.
- [30] H. Kahil, E.J.L. Schouler, M. Forestier, J. Guitton, *Solid State Ion.* 18/19 (1985) 892.
- [31] C. Poinsignon, Y. Pannetier, M. Ripert, A. Denoyelle, J.Y.Sanchez, *Journées Européennes d'Etudes de la S.E.E.*, dans: *Accumulateurs Electrochimiques, Evolution et Techniques Récentes*, Gig-sur-Yvette, France, 21-22 November 1989.
- [32] N. Chelali, J. Guitton, *Solid State Ionics* 73 (1994) 227.
- [33] G.G. Kumar, S. Sampath, *Solid State Ionics* 160 (2003) 289.
- [34] R.U. Tiwari, K. Singh, S.S. Bhoga, *Ionics* 10 (2004) 99.
- [35] L.S. Ng, A.A. Mohamad, *J. Power Sources* 163 (2006) 382.
- [36] K. Pandey, N. Lakshmi, S. Chandra, *J. Power Sources* 76 (1998) 116.
- [37] K. Singh, R.U. Tiwari and V.K. Deshpande, *J. Power Sources* 46 (1993) 65.
- [38] C.Y. Wang, J. Sun, H.K. Liu, S.X. Dou, D. MacFarlace, M. Forsyth, *Synth. Met.* 152 (2005) 57.

### III. Elaboration de nouveaux matériaux d'anode pour générateurs "tout solide": Zn/Mte-H/MnO<sub>2</sub>

- [39] K. Honda, H. Hayashi, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1330.
- [40] K. Singh, R.U. Tiwari, Solid State Ionic Materials, in: Proceedings of the 4<sup>th</sup> Asian Conference on Solid State Ionics, Kuala Lumpur, Malaysia, 2-6 August 1994.
- [41] G.W. Mellors, European Patent N° 013120 A2.
- [42] T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto, J. Appl. Electrochem. 10 (1980) 415.
- [43] E.W. Justi, H. Ewe, A.W. Kalberlah, Energy Conv. 10 (1970) 183.
- [44] P. de Lamberterie, A. Rouault, R. Fruchart, M. Forestier, J. Guitton, 5<sup>th</sup> International Symposium on the Properties and Applications of Metals Hydrides, Manbuisson, France, 25-30 May 1986.
- [45] N. Aliouane, A. Hammouche, M. Boutahala, Extended Abstract, in: Proceedings of the 9th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Bled, Slovenia, 17-21 August 1998. p. 111.
- [46] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 13-2, Masson, Paris, 1961, p. 1338.
- [47] A. Hammouche, J.P. Caire, N. Chelali, M. Boutahala, Electrochim. Acta 42 (1997) 2511.
- [48] F.A. Cotton, L.M. Daniel, C.A. Murillo, J.F. Quesada, Inorg. Chem. 32 (1993) 4861.
- [49] F.A. Cotton, L.M. Daniel, L.R. Falvello, C.A. Murillo, A.J. Schultz, Inorg. Chem. 33 (1994) 5396.
- [50] J. Slivnik, A. Rahtem, D. Gantar, Croatica Chimica Acta 58 (1985) 289.
- [51] R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 69<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Boca Baton, FL, 1988-1989.
- [52] M.A. Araya, F.A. Cotton, L.M. Daniel, L.R. Falvello, C.A. Murillo, Inorg. Chem. 32 (1993) 4853.

## **Chapitre IV**

### **Synthèse et caractérisation d'une nontronite pour générateurs électrochimiques**



## Chapitre IV. Synthèse et caractérisation d'une nontronite pour générateurs électrochimiques

### IV.1. Etude bibliographique

#### IV.1.1. Introduction

Les matériaux argileux, ou plus simplement "argiles", sont en grande abondance dans les sols et les sédiments de la croûte terrestre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés de mélange de phases minérales pures, dites "minéraux argileux", d'impuretés organiques et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [1,2]. Les matériaux argileux étant d'une manière générale utilisés dans de nombreux secteurs d'activité (céramique, faïence, porcelaine, catalyse etc.), ils font par conséquent l'objet d'un grand nombre d'études. Toutefois, la présence de différentes phases minérales et organiques dans ces matériaux rend leur caractérisation plus complexe. Afin de mener à bien l'étude des propriétés structurales et chimiques des minéraux argileux, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de synthèse permettant l'obtention de phases pures et de composition chimiques appropriées, dont les caractéristiques peuvent alors être plus aisément déterminées [1].

#### IV.1.2. Smectites ferrifères, nontronites

Le nom smectite est donné au groupe des minéraux argileux cationiques gonflants incluant la montmorillonite, la beidellite, la nontronite, la saponite, l'hectorite, la sauconite et la stevensite [3,4]. Les feuillets des smectites sont constitués d'une couche octaédrique, essentiellement alumineuse ou magnésienne, emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite TOT ou 2:1). Suivant la valence des atomes métalliques dans la couche octaédrique, deux types de minéraux argileux peuvent être distingués: les smectites dioctaédriques et les smectites trioctaédriques. Les smectites dioctaédriques peuvent être divisées, selon la nature de l'ion qui occupe les sites octaédriques, en deux groupes principaux: (a) le groupe des smectites alumineuses qui regroupe la montmorillonite et la beidellite et (b) le groupe des variétés riches en fer incluant les smectites ferrifères et les nontronites [5,6,7]. Dans les smectites ferrifères, l'aluminium est partiellement substitué par le fer, tandis que dans les nontronites, presque tout l'aluminium dans la couche octaédrique est remplacé par le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Les montmorillonites et les beidellites

contiennent généralement une faible quantité de fer qui représente moins de 0.5  $\text{Fe}^{3+}$  par demi-maille ( $\text{Fe}^{3+} < 1\%$  molaire). Le terme nontronite est utilisé si le minéral contient plus de 1  $\text{Fe}^{3+}$  par demi-maille ( $\text{Fe}^{3+} > 3$  mol%) et quand la charge du feuillet est originaire de la couche tétraédrique [8,9].

#### IV.1.3. Structure des nontronites

La nontronite est un minéral argileux 2:1, elle contient donc deux couches tétraédriques par couche octaédrique. Une représentation schématique de l'empilement des couches tétraédriques et octaédriques, montrant la répartition des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et les substitutions isomorphes dans une nontronite, est illustrée sur la figure IV.1. La couche octaédrique a deux sites différents notés M1 et M2. M1 est le site octaédrique trans (les groupements OH sont localisés sur des sommets opposés) tandis que M2 est le site octaédrique cis (les groupements OH sont localisés sur le bord commun entre les deux sites (figure I.3)). Le fer occupe normalement les sites hexacoordinés de larges tailles dans la couche octaédrique du feuillet de l'argile, mais il peut également exister en petites quantités dans les sites tétraédriques tétracoordinés de faibles tailles où il remplace Si [10,11].

La répartition des ions  $\text{Fe}^{3+}$  entre les sites cis (M2) et trans (M1) dans la couche octaédrique a été étudiée et les résultats montrent que les nontronites sont trans vacants [11,12]. La figure IV.2 illustre la répartition des cations sur les sites de la couche octaédrique (plan (a,b)) et le caractère trans vacant d'une nontronite naturelle (Swa-1) [10].

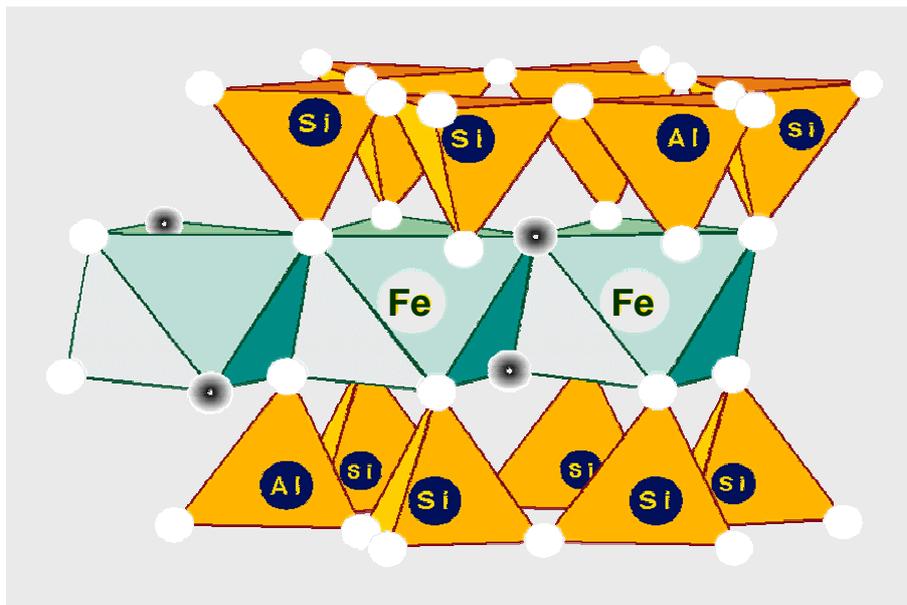


Figure IV.1: Représentation de l'empilement des couches tétraédriques et octaédriques en feuillets (type 2:1) dans une nontronite.

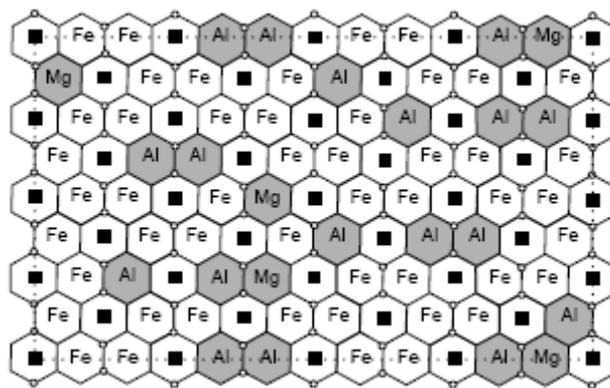


Figure IV.2: Répartition des cations octaédriques d'une nontronite naturelle (Swa-1): (○) désignent les groupements OH structuraux et (■) sites vacants. Reproduction de la référence [10].

#### IV.1.4. Composition chimique de la nontronite

Etant donné que les substitutions isomorphes des ions  $\text{Si}^{4+}$  dans les sites tétraédriques par des ions  $\text{Al}^{3+}$  et également par des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et dans les positions octaédriques des ions  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  et autres ions bivalents, tel que  $\text{Fe}^{2+}$ , peuvent prendre place dans les argiles riches en fer [13], Le fer ferreux et le fer ferrique peuvent se trouver en différentes quantités dans les minéraux argileux ferrifères. De ce fait, la composition chimique des argiles ferrugineuses peut être très diverses. La formule structurale du pôle beidellitique riche en Fe, connue sous le nom de nontronite, est:  $(\text{M}^{+}_{x+y} \cdot n\text{H}_2\text{O})[\text{Fe}_4^{3+}][\text{Si}_{8-x-y}\text{Al}_x\text{Fe}_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  [6,7], où  $\text{M}^{+}$  représente le cation de compensation de charges négatives suite aux substitutions isomorphes qui est généralement le sodium ou le calcium. Le tableau IV.1 regroupe les formules structurales montrant le taux et la répartition du fer entre les couches tétraédriques et octaédriques de quelques smectites ferrugineuses et nontronites les plus étudiées dans la littérature.

Tableau IV.1: Formules structurales des smectites ferrifères et nontronites.

Origine du matériau	Formule structurale	Réf.
NG-1: Hohen Hagen, Germany	$[\text{Fe}_{3.60}\text{Al}_{0.26}\text{Mg}_{0.20}][\text{Si}_{7.40}\text{Al}_{0.60}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[14]
Gar: Garfield, Washington, U.S.A.	$[\text{Fe}_{3.96}\text{Mg}_{0.04}][\text{Si}_{6.84}\text{Al}_{1.05}\text{Fe}_{0.11}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[15]
	$[\text{Fe}_{3.97}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}][\text{Si}_{6.93}\text{Al}_{1.07}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[16]
	$[\text{Fe}_{3.66}\text{Al}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}][\text{Si}_{7.22}\text{Al}_{0.78}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[10,11]
Spo: Spokane Country, Washington U.S.A.	$[\text{Fe}_{3.85}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.08}][\text{Si}_{7.40}\text{Al}_{0.07}\text{Fe}_{0.53}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[17]
Koe: Koegas, Cape Province, Afrique du sud	$[\text{Fe}_{4.06}\text{Mg}_{0.10}][\text{Si}_{6.61}\text{Al}_{0.08}\text{Fe}_{1.31}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[16]
Bing: Bingham Canyon, Utah, U.S.A.	$[\text{Fe}_{2.92}\text{Al}_{0.86}\text{Mg}_{0.28}\text{Ti}_{0.04}][\text{Si}_{6.98}\text{Al}_{1.02}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	[17]

Les nontronites de Garfield, Swa-1 et NG-1 sont classées comme nontronites typiques à cause de la source de la charge du feuillet qui est uniquement ou en major partie localisée dans la couche tétraédrique et la quantité du Fe totale. Généralement le fer ferrique occupe la couche octaédrique. Cependant, l'analyse par spectroscopie Mössbauer a montré que certaines smectites ferrifères (Spo, Koe) présentent des quantités importantes de  $\text{Fe}^{3+}$  en sites tétraédriques. Ainsi, les cations  $\text{Fe}^{3+}$  octaédriques occupent normalement les sites cis puisque le matériau est tv. En effet, la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  trans, en plus des  $\text{Fe}^{3+}$  cis, est généralement défavorable d'un point de vue cristalochimique car il viole le principe d'équilibre de charges local. C'est une évidence indirecte pour l'absence de co-existence de sites cis et trans occupés dans la même couche octaédrique [18-20].

##### **IV.1.5. Caractéristiques des nontronites**

Les phyllosilicates ferrifères ont été intensivement étudiés pour leurs réactions d'oxydoréduction [4,15,21-24] et leurs propriétés catalytiques, d'adsorption [25-27] et magnétiques [28]. La substitution isomorphe de Fe contre Al dans la couche octaédrique, même sans changement de l'état d'oxydation du fer, affecte plusieurs propriétés physico-chimiques de l'argile à savoir la charge du feuillet, la capacité d'échange cationique, le gonflement dans l'eau, la surface spécifique, la couleur et la stabilité chimique et thermique [29]. Ces matériaux sont caractérisés par des réactions d'oxydation et déshydratation qui sont, dans une certaine mesure, réversibles par la conversion des ions  $\text{OH}^-$  de la couche octaédrique en  $\text{O}^{2-}$  [30].

Etant donné que les nontronites sont des phyllosilicates 2:1 dont le déficit de charge est localisé en couche tétraédrique, on s'attend à ce que les nontronites présentent les propriétés spécifiques similaire à celles de la beidellite, la saponite et la vermiculites; soit: (a) des isothermes de désorption d'eau avec paliers, (b) des domaines d'hydratation homogène et (c) une organisation structurale tridimensionnelle plus ou moins complète. Or, les nontronites ont plutôt un mode d'hydratation et des propriétés structurales les apparentant aux smectites à déficit de charge octaédrique (montmorillonite et hectorite). Ce comportement est interprété par le fait que l'excès de charge sur le feuillet est soit compensé par des interactions entre les trois oxygènes de base du tétraèdre et les cations interfoliaires (hydratés ou non), soit transféré, par l'intermédiaire de l'oxygène apical, vers la sphère de coordination de cations octaédriques, si ceux-ci ont un caractère électro-accepteur nettement plus marqué que Al, ce qui est le cas quand ces cations sont des  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans ce dernier cas l'excès de charge négative pourra se trouver sur une arête OH-OH, commune à deux octaèdres  $\text{Fe}^{3+}$  en sites cis. Ces

groupements OH peuvent par ailleurs présenter des interactions directes avec la couche interfoliaire, ce qui nous ramène à la répartition de charge rencontrée avec les montmorillonites [31].

#### **IV.1.6. Modèles pour le mécanisme de réduction de $Fe^{3+}$ en $Fe^{2+}$ dans la nontronite**

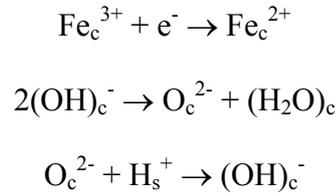
##### **IV.1.6.1. Réduction et oxydation du fer structural**

Le fer structural, dans les nontronites et les smectites ferrifères, peut être réduit et réoxydé sans dissolution du minéral et son état d'oxydation peut avoir une grande influence sur les propriétés physiques, chimiques et de surface de l'argile [32,33]. Cette réaction d'oxydo-réduction peut être effectuée en utilisant un certain nombre d'agents réducteurs et différentes méthodes: le dithionite de sodium dans une solution tampon citrate-bicarbonate [11,12,34-37], le dithionite sans tampon [22,35,38], le sulfite de sodium [21,35], l'hydrogène gazeux à haute température ( $>300^{\circ}C$ ) [39-41], l'irradiation d'électrons [42] et des bactéries [43-45]. Le niveau de  $Fe^{2+}$  atteint dans la structure de l'argile ne peut pas être prédit, pourtant, il est simplement basé sur le potentiel standard de réduction de l'agent réducteur utilisé. Par exemple l'hydrazine et le dithionite ont approximativement le même potentiel normal de réduction, mais le dithionite est capable de réduire pratiquement tout le fer structural si la réaction est effectuée dans un système sous atmosphère inerte, tandis que l'hydrazine est beaucoup moins efficace[38]. Cette différence est interprétée par le fait que le dithionite se dissocie en formant des radicaux libres de sulfoxydate ( $SO_2^{2\cdot-}$ ) lorsqu'il est ajouté aux suspensions aqueuses de la nontronite, qui augmente fortement son activité et sa capacité réductrice [46]. Le dithionite est, en fait de loin, le seul agent inorganique testé qui peut réduire pratiquement tout le fer structural dans les conditions ambiantes. La connaissance du mécanisme de cette réduction est essentielle pour la compréhension de nombreux processus d'altération naturelle aussi bien que pour modifier les propriétés spécifiques des smectites [47].

Les modèles publiés sur la réaction de réduction de  $Fe^{3+}$  dans les smectites dioctaédriques ferrugineuses seront passés en revue dans cette partie. Etant donné que les résultats fiables, décrivant la réduction de  $Fe^{3+}$ , sont obtenus sur des smectites ferrifères en utilisant du  $Na_2S_2O_4$ , comme réducteur, en milieu citrate-bicarbonate [12], les modèles de la réduction de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  des nontronites, décrits dans cette partie, sont limités à ceux qui utilisent le dithionite de sodium.

**IV.1.6.2. Modèle de Roth et Tullock [48]**

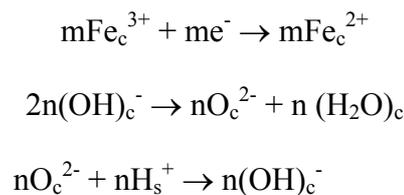
Selon ce modèle, l'agent réducteur transfère un électron à  $Fe^{3+}$  structural pour produire  $Fe^{2+}$ . Ce processus se produit avec la déshydroxylation des couches octaédriques, suivie d'une protonation des atomes d'oxygène insaturés. La séquence de ces réactions est décrite comme suit :



où les indices c et s désignent des espèces de la structure cristalline et de la solution, respectivement. Les molécules d'eau formées par déshydroxylation migrent de la charpente de l'argile et les atomes d'oxygène résiduels réagissent avec des protons de la solution pour former des groupes OH. Ce mécanisme rends compte de la diminution des groupes OH structuraux observée expérimentalement durant la réduction de  $Fe^{3+}$  et suggère que les atomes ferreux ont une coordination quintuple. Les équations de ce modèle indiquent également que la charge de surface devrait être indépendante du taux de Fe réduit.

**IV.1.6.3. Le modèle de Stucki et Roth [49]**

Contrairement à la prédiction du premier modèle, les résultats expérimentaux obtenus ont montrés que la charge de surface des smectites réduites augmente avec le taux de  $Fe^{2+}$ . Pour expliquer ce résultat, Stucki et Roth [49] ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :



où m et n sont des paramètres stoechiométriques. Les équations de ce mécanisme suggèrent que la déshydroxylation doit avoir lieu par coalescence de bords partagés par les groupes OH durant la réduction pour former des molécules  $H_2O$  et des ions  $O^{2-}$ . Ces ions d'oxygène sont re-protonés plus tard par des ions  $H^+$  de la solution. Le coefficient de stoechiométrie, n, désigne le nombre de protons retenus dans la structure de l'argile après la réduction.

Une représentation schématique des étapes de la réduction des ions  $Fe^{3+}$ , la déshydroxylation et la reprotonation de l'oxygène insaturé selon ce mécanisme réactionnel

relatif est montrée sur la figure IV.3. La différence principale entre les équations de ces deux mécanismes réside dans la charge de surface qui dépend du nombre,  $n$ , des groupes OH qui subissent la déshydroxylation dans le modèle de Stucki et Roth [49]. Ainsi, selon les équations de ce dernier modèle et la figure IV.3, les ions  $Fe^{2+}$  ont une coordination quintuple dans la nontronite réduite. Ce modèle a été récemment mis en cause par Manceau et al. [11], qui ont montré par P-EXAFS et DRX que les cations  $Fe^{2+}$  préservent leur coordination sextuple.

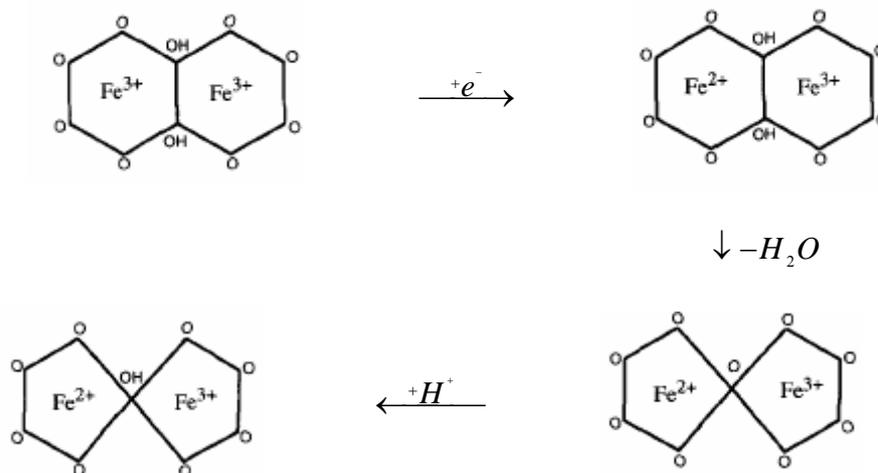
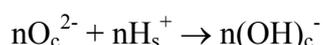
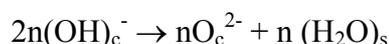
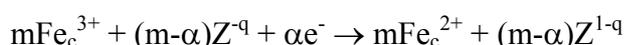


Figure IV.3: Représentation schématique des étapes du mécanisme de la réduction des ions  $Fe^{3+}$  de la nontronite selon le modèle de Stucki et Roth [49].

#### IV.1.6.4. Le modèle de Gan et al. [46]

En solution, le dithionite de sodium ( $Na_2S_2O_4$ ) est dissocié en partie en radicaux libres  $SO_2^-$ , qui possèdent des électrons dépareillés désignés par "•" [50-52]. Gan et al. [46] ont observé que ces radicaux libres sont responsables de la réduction des ions  $Fe^{3+}$  structuraux. Ils ont observé aussi que l'addition de  $Na_2S_2O_4$  à la suspension de nontronite n'a pas diminué le contenu de radicaux libres et la concentration en radicaux libres a été préservée ou même augmentée. Pour expliquer ce résultat, Gan et al. [46] ont supposé que, à une certaine étape de réduction, des électrons dépareillés ont été produits dans la structure de nontronite, et que les sites Al peuvent servir comme source de ces électrons dépareillés. En se basant sur ces résultats, Gan et al. [46] et Stucki et al. [35] ont adapté le mécanisme réactionnel suivant :



$$n = 0.32m$$

où Z est un donneur d'électron non identifié de charge électrique  $-q$  localisé dans la structure de la nontronite, qui peut être  $Al^{3+}$  substitué à  $Si^{4+}$  dans les sites tétraédriques,  $e^-$  représente l'agent réducteur  $SO_2^-$  dans la solution de  $Na_2S_2O_4$  et n, m et  $\alpha$  sont des coefficients stoechiométriques. Selon ce modèle, le mécanisme de réduction de  $Fe^{3+}$  dans les smectites ferrugineuses dioctaédriques comporte deux processus prédominants: le premier est la réduction de  $Fe^{3+}$  par des électrons produits par les radicaux libres et le second processus est l'élimination initiale des OH structuraux et l'éventuelle incorporation des protons de la solution pour compenser la charge négative du feuillet résultant de la réduction de  $Fe^{3+}$ . Ce modèle exige aussi une coordination quintuple pour  $Fe^{2+}$  et une source des électrons interne avec une haute énergie réductrice. Ce modèle ne prend pas en considération la charge du feuillet mesurée.

#### IV.1.6.5. Modèle de Manceau et al. [11]

Ce modèle a été établi en étudiant la structure cristallographique de la nontronite par différentes techniques pour déterminer le nombre de coordination et l'occupation des sites cristallographiques des ions  $Fe^{2+}$ . Selon ce modèle structural, la partie de la charpente montrée dans la figure IV.4a correspond à une couche octaédrique trans vacante (tv) dans laquelle une paire de cations  $Fe^{3+}$ , en sites octaédriques cis adjacents, est réduite et la paire des groupements OH coordonnés aux atomes Fe réduits est protonée par les ions  $H^+$  de la solution selon la réaction:  $2(OH)_c^- + 2H_s^+ \rightarrow 2H_2O$ . Etant donné que la coordination des atomes de Fe reste sextuple, la réduction des ions  $Fe^{3+}$  et la protonation des groupements OH devraient être accompagnées par les deux phénomènes suivants: (1) une migration des ions  $Fe^{2+}$  réduits de leurs sites cis originaux vers les sites trans vacants les plus proches le long de la direction [010] et (2) une déshydroxylation de la couche octaédrique suite à la protonation des groupements OH. Le résultat de ces transformations structurales est la formation de cavités à plusieurs (quatre, sept ou plus) octaèdres inoccupés (figure IV.4b,c) et la nucléation des agglomérations de Fe de type trioctaédrique. L'une des plus importantes conséquences de cette migration des cations est la formation autour de ces cavités des chaînes de Fe octaédrique à bords partagés alignées le long des directions [010], [310] et  $[\bar{3}10]$ .

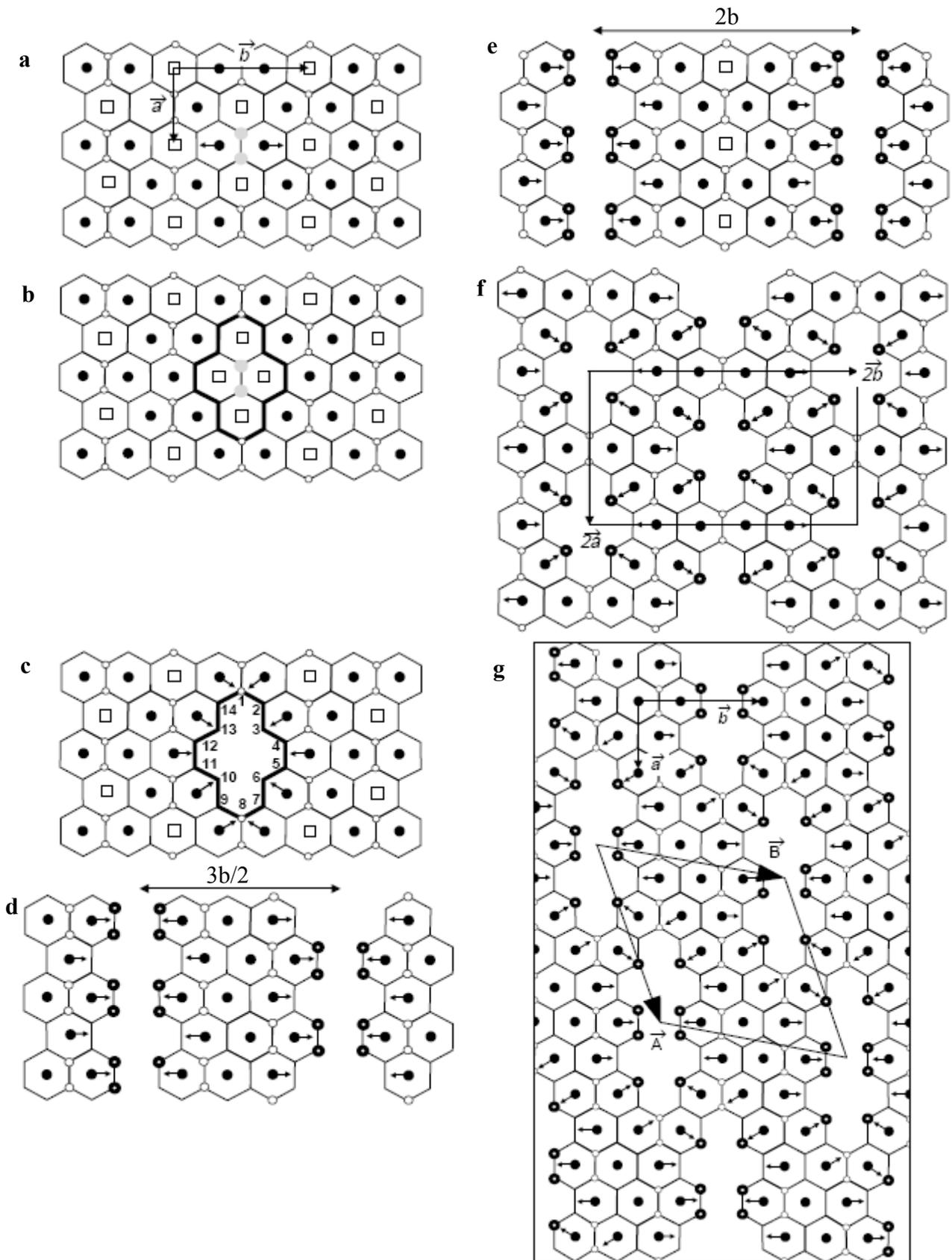


Figure IV.4: Différents modèles structuraux idéalisés pour la répartition des cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans la couche octaédrique de la nontronite réduite. (○) désignent les groupement OH structuraux (●) les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et (□) sites vacants. Reproduction de Manceau et al. [11].

Les octaèdres de fer les plus proches de la cavité devraient être déformés car l'équilibre de charge locale est déplacé par la nouvelle répartition des atomes de Fe. L'intensité de cette perturbation peut être estimée en employant la règle de Pauling [53] qui exige que la somme des valences de liaisons, reçues par un ion de ses atomes avec lesquels est coordonné, devrait être presque égale à sa charge formelle. La force de liaison en unité de valence (u.v) entre un ion et ses ligands est obtenue en divisant la valence formelle par le nombre de coordination. Si le nombre d'ions de coordination diminue, l'augmentation de la charge partielle doit être compensée par un raccourcissement des longueurs de liaison parce que la force de la liaison augmente exponentiellement quand sa longueur diminue. Ce changement de la distance entre cation et anion est accompli réellement par un déplacement des atomes de leur position cristallographique idéale [54,55].

Manceau et al. [11] ont considéré la répartition des valences de liaison acquises par les atomes d'oxygène situés à l'interface entre les agglomérations de  $\text{Fe}^{2+}$  et les cavités (figure IV.4c) pour déterminer les oxygènes insaturés dans la nontronite réduite. Parmi les 14 anions de frontière d'une cavité donnée, quatre d'entre eux, numérotés 3, 6, 10 et 13, sont coordonnés à un cation octaédrique (Fe) et un cation tétraédrique (Si,Al). La somme des forces de liaisons acquises par chacun d'eux, varie entre 1.33 u.v (1.00 + 0.33) et 1.08 u.v (0.75 + 0.33), selon la nature (Si, Al) du cation tétraédrique. Un autre groupe d'anions de frontière, notés 2, 4, 5, 7, 9, 11, 12 et 14 est coordonné à deux  $\text{Fe}^{2+}$  de bords d'octaèdres partagés et un tétraèdre. Leur force de liaison s'étend entre 1.66 et 1.41 u.v. Le troisième groupe d'anions correspond aux atomes d'oxygène liés à deux  $\text{Fe}^{2+}$  et un proton, notés 1 et 8 et sont situés à la terminaison des cavités. Leurs forces de liaisons varie entre 1.66 u.v (0.66 + 1.00) et 1.46 u.v (0.66 + 0.80), selon la force de liaison O-H [56]. Tous ces atomes d'oxygène de surface sont insaturés avec des degrés variables par rapport à l'oxygène entièrement satisfait (2.0 u.v). La compensation de la charge de ces atomes O est probablement assurée par l'adsorption des protons de la solution et par un raccourcissement des distances Fe-O. Les directions de déplacement des atomes Fe vers les atomes d'oxygène de surface insaturés sont indiquées dans la figure IV.4c par des flèches. Ces déplacements abaissent la concordance des distances Fe-Fe. Cependant, le gain maximum prévu par le déplacement des atomes Fe des frontières est de quelques dixièmes d'u.v [57], qui est insuffisant pour équilibrer entièrement le déficit de charge résiduel des atomes O du premier groupe (3, 6, 10, 13) qui sont considérablement insaturés (0.67-0.92 u.v). La somme des valences de liaisons de ces atomes d'oxygène pourrait être

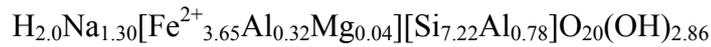
augmentée par l'incorporation des ions  $H^+$  de la solution, car la force de liaison O-H varie entre 0.7 et 1.0 u.v et dépend de la présence et de la force des liaisons d'hydrogène [56].

Manceau et al. [11] ont examiné ensuite le développement de la transformation structurale locale à une échelle moyenne. Ils ont imaginé que la séquence des réactions décrites dans la figure IV.4a-c a été propagée le long de la direction [010] pour former les canaux inoccupés délimitant les rubans trioctaédriques de  $Fe^{2+}$  (figure IV.4d). Bien entendu, la taille et la composition des agglomérations de  $Fe^{2+}$  dépendent de l'arrangement et la longueur des cavités inoccupés. Les modèles structuraux possibles sont compris entre les deux cas extrêmes: cavités à quatre octaèdres (figure IV.4f) et celles à canaux infinis (figure IV.4d). Des modèles intermédiaires peuvent être également construits en variant l'espace entre les canaux ou la longueur des cavités selon la direction [100].

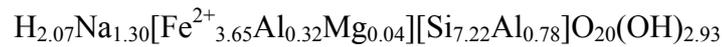
En partant d'une nontronite de Garfield de formule structurale:



Manceau et al. [11] ont tenté l'établissement de la formule structurale à l'état réduite selon ce modèle. Le déficit de charges négatives sur les feuillets, suite à la réduction de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ , est compensée par l'adsorption des ions  $Na^+$  et  $H^+$  à partir de la solution. Les ions  $Na^+$  occupent les sites de l'espace interfoliaire, tandis que les ions  $H^+$  abaissent la charge négative des feuillets par transformation des  $OH^-$  structuraux en molécules d'eau. Cette réaction résulte de la migration des ions  $Fe^{2+}$  et engendre la formation de cavités ou canaux dans la couche octaédrique. Cependant, cette réaction de déshydroxylation ne peut pas satisfaire l'électroneutralité du feuillet et un excès de charges négatives persiste dont la quantité dépend de la taille et la distribution des cavités ou canaux inoccupés. Sachant que la charpente anionique était  $O_{20}(OH)_4$  par maille unitaire avant la réduction, elle devient  $O_{20}(OH)_{3.0}$  et  $O_{20}(OH)_{2.86}$  pour les modèles idéalisés de la figure IV.4f,g respectivement. Ainsi, après la réaction de déhydroxylation, les feuillets 2:1 ont une charge négative totale de 43 u.v et 42.86 u.v par maille unitaire, respectivement. Cependant, ces modèles structuraux idéalisés ont la même composition cationique  $Na_{1.30}[Fe^{2+}_{3.65}Al_{0.32}Mg_{0.04}][Si_{7.22}Al_{0.78}]$  et par conséquent la même charge positive totale de 40.86 u.v. Pour compenser complètement la charge négative du feuillet, 2.00 à 2.14  $H^+$  devraient être incorporés de la solution selon le modèle utilisé, qui s'ajoutent aux protons initiaux utilisés dans la déshydroxylation. Ainsi, selon ce mécanisme, les formules structurales pour les modèles structuraux idéalisés de la figure IV.4f,g peuvent être écrites respectivement :



Ces protons, selon Manceau et al. [11], sont vraisemblablement localisés dans les cavités où ils compensent l'excès de la charge négative portée par les atomes O entourant ces cavités. Si chacun des atomes O insaturés prend un proton donc 8 H<sup>+</sup> seront présents dans chaque cavité de la figure IV.4f,g, ce qui correspond à 2.0 et 2.3 H<sup>+</sup> par maille élémentaire, respectivement. Afin de s'accorder avec les formules structurales proposées, chaque supère maille devrait contenir 8.56 H<sup>+</sup> (4×2.14) dans le modèle de cavité à quatre octaèdres et 7 H<sup>+</sup> (3.5×2.0) dans celui à sept octaèdres. Ainsi, dans le premier modèle (figure IV.4f) la quantité de H<sup>+</sup> prédite par la formule structurale est supérieure que la quantité estimée, tandis que l'inverse est juste pour le second modèle (figure IV.4g). La structure de la nontronite est vraisemblablement plus complexe que celle idéalisée dans ces deux modèles et elle peut être conceptuellement décrite par la coexistence de cavités à quatre et à sept octaèdres. Dans ce cas, la formule structurale devrait être:



et ces supères mailles devrait contenir 7.8 H<sup>+</sup> qui est très proche de 8. Comme les protons adsorbés migrent de l'espace interlamellaire vers la couche octaédrique pour compenser la charge des atomes d'oxygène sur les bords des cavités, Manceau et al. [11] ont finalement donné la formule structurale de la nontronite totalement réduite:



#### IV.1.6.6. Modèle de Drits et Manceau [12]

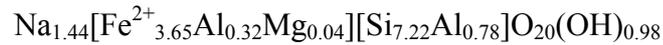
Le modèle de Drits et Manceau [12] a été établi en adoptant le modèle structural de Manceau et al. [11] et en se basant sur l'étude des propriétés physico-chimiques des smectites en fonction du taux de réduction de Fe. Selon ce modèle, l'augmentation de la charge négative du feuillet suite à la réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> est compensée par deux voies: (1) par une augmentation de la charge interlamellaire positive à travers l'adsorption de Na<sup>+</sup> à partir de la solution et (2) par une diminution de la charge totale négative de la charpente anionique du feuillet 2:1 suite à une perte de groupements OH<sup>-</sup> structuraux [48]. Ces deux processus doivent avoir lieu simultanément. En se basant sur ces observations, Drits et Manceau [12] ont proposé le mécanisme de réduction de Fe<sup>3+</sup> structural suivant:



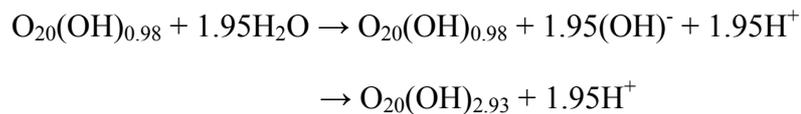


$$m = p + n_i$$

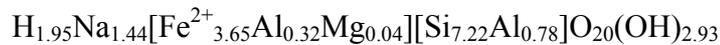
avec  $m$ ,  $n_i$  et  $p$  sont des paramètres stoechiométriques et  $w$  et  $w_0$  correspondent au contenu en Na dans la nontronite avant la réduction et à l'état réduite, respectivement. La première équation de ce mécanisme correspond à l'étape de la réduction par des électrons produits par les radicaux libres. La deuxième et la troisième équations représentent les changements dans la composition de l'espace interlamellaire et la charpente anionique. La dernière équation indique que le déficit de charges créé par la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  est compensé par l'adsorption de  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ . La comparaison entre les valeurs observées et prédites de la charge de surface et la perte de OH structuraux permet à Drits et Manceau [12] de déterminer les différents paramètres de ce modèle et de calculer la formule structurale en fonction du taux de réduction. En partant d'une capacité d'échange cationique de la nontronite complètement réduite égale à 1.44, la formule structurale prédite par ce mécanisme est:



Avec une telle faible quantité de groupement OH, la coordination de  $\text{Fe}^{2+}$  ne peut pas être sextuple. Pour ne pas contredire les résultats structuraux obtenus par Russell et al. [22] et Manceau et al. [11] qui ont montré que la coordination de  $\text{Fe}^{2+}$  reste sextuple, Drits et Manceau [12] ont adopté une valeur de 2.93 pour le nombre de OH total par maille de nontronite réduite. La stabilité de la structure locale autour des cations  $\text{Fe}^{2+}$  est assurée donc par l'adsorption de deux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  dissociées ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ ). Les groupements hydroxyyles ainsi formés servent donc à reconstruire la coordination sextuple des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les protons ( $\text{H}^+$ ) compensent la charge locale. Ces réactions ont lieu probablement simultanément avec, ou immédiatement après, la migration de  $\text{Fe}^{2+}$  des sites cis vers les sites trans. Dans ce cas, la transformation de la charpente anionique peut être écrite sous la forme:



La formule structurale selon ce mécanisme devient donc:



Dans cette formule, la charge du feuillet est compensée par l'adsorption de 1.44  $\text{Na}^+$  et 1.95  $\text{H}^+$ .

##### **IV.1.7. Application des nontronites dans le domaine de l'électrochimie**

A cause des propriétés uniques des argiles, elles trouvent un grand intérêt dans de nombreuses applications dans le domaine de l'électrochimie et en particulier dans les électrodes modifiées. En effet, les électrodes modifiées par film de minéraux argileux (EMFA) sont très convenables pour plusieurs applications dans les capteurs analytiques [58-63]. Néanmoins, l'utilisation des minéraux argileux dans les systèmes électrochimiques est essentiellement limitée aux smectites naturelles et plus particulièrement à la montmorillonite. Les inconvénients de ces minéraux sont d'une part leur très faible conductivité électronique et d'autre part, ils ne renferment qu'une très faible quantité d'ions de métaux de transition. Parmi les smectites naturelles, la nontronite a l'avantage de contenir des quantités importantes de fer et par conséquent, elle peut trouver un intérêt particulier dans le domaine de l'électrochimie. La présence d'un couple redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  de potentiel positif associée aux propriétés d'insertion font de la nontronite un matériau de cathode potentiellement intéressant. L'étude de ce composé est cependant rendue difficile par la variabilité de composition chimique et la présence d'impuretés. Les argiles naturelles ne sont jamais pures, elles contiennent toujours d'autres phases en faibles quantités.

Une alternative consiste alors à utiliser des matériaux de synthèse de type nontronite; cette voie permet à la fois d'avoir des minéraux argileux entièrement exempts d'impuretés et plus riches en métaux de transition [64]. Cependant, l'utilisation des argiles de synthèse dans le domaine de l'électrochimie est limitée à la laponite, une hectorite de synthèse commercialisée [65-67] et à des smectites de synthèse riches en métaux de transitions (Fe, Ni, Co et Cu) [64,68,69].

Il a été montré que les réponses des EMFA peuvent être affectées par la présence des éléments traces de métaux de transition. Les sites du fer structural dans la montmorillonite ont été trouvés électroactifs et pourraient intervenir en qualité de médiateurs pour réduire le peroxyde d'hydrogène [61] ainsi, ils ont été utilisés dans la conception d'un capteur de glucose [70]. Le transfert de charge entre  $Fe^{2+}$  structural et les espèces électroactives en solution ( $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  et  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ ) a été proposé pour rendre compte de l'anomalie de la première vague anodique de voltampérométrie très large des espèces adsorbés sur des EMFA [71,72]. Ainsi, il a été montré que le rapport du courant anodique initial sur le courant cathodique déterminé pour le  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  sur EMFA augmente lorsque le nombre de sites de  $Fe^{2+}$  dans la smectite augmente par une réduction partielle du  $Fe^{3+}$  structural de l'argile [73]. Cependant, seulement une petite fraction des sites de  $Fe^{2+}$  dans l'argile a été trouvée

électroactive. Cette fraction est d'environ 8% dans le cas des films très minces et n'excède pas les 2% lorsque les films sont plus épais.

Dans ce chapitre, nous allons tenter l'utilisation d'une nontronite de synthèse en tant que matériau d'électrode des générateurs électrochimiques à électrolyte solide. De ce fait, nous allons donner un bref aperçu sur les modes de synthèses des minéraux argileux riches en fer de type nontronite.

##### **IV.1.8. Synthèse de minéraux argileux de type nontronite**

La synthèse des smectites peut être effectuée dans différentes conditions à savoir:

- à pression ambiante et basse température ( $<100^{\circ}\text{C}$ ),
- sous des conditions hydrothermales modérées ( $100-1000^{\circ}\text{C}$ , pression jusqu'à quelques kbars),
- sous des conditions hydrothermales extrêmes ( $>1000^{\circ}\text{C}$  ou pression  $>10$  kbars) et
- en présence de fluore.

Concernant la nontronite et les smectites ferrifères, deux voies de synthèse sont distinguées: (1) à basse température ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ) et sous la pression atmosphérique ambiante, [30,74-77] et (2) dans des conditions hydrothermales, c'est-à-dire en présence d'eau à une température supérieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , sous une pression de vapeur d'eau ou sous haute pression [64,78]. Ainsi, les minéraux riches en fer de type nontronite sont facilement synthétisés entre  $25$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , et ce d'autant plus facilement que la température augmente [5,80,81]. A température supérieure à  $150^{\circ}\text{C}$ , des impuretés d'oxydes de fer se forment à côté des minéraux argileux [79]. Cependant, les synthèses effectuées sous conditions hydrothermales modérées sont les mieux réussies en termes de rendement et de pureté des phases [79]. Pour ces raisons, nous choisissons la synthèse hydrothermale d'une nontronite à  $150^{\circ}\text{C}$  sous la pression autogène.

##### **IV.1.9. Objectifs**

L'objectif principal visé par ce travail est l'utilisation d'un minéral argileux en tant que matériau de cathode d'un générateur électrochimique. La synthèse d'une nontronite riche en fer par voie hydrothermale, la caractérisation physicochimique et l'évaluation de ses performances électrochimiques font aussi partie de nos objectifs.

## IV.2. Protocole expérimental

### IV.2.1. Synthèse hydrothermale

La nontronite a été synthétisée selon une procédure similaire à celle rapporté par Mizutani et al. [78]. La synthèse hydrothermale comporte quatre étapes: la préparation du mélange réactionnel aqueux (appelé suspension ou encore hydrogel), le mûrissement, la cristallisation et la séparation du produit (figure IV.5).

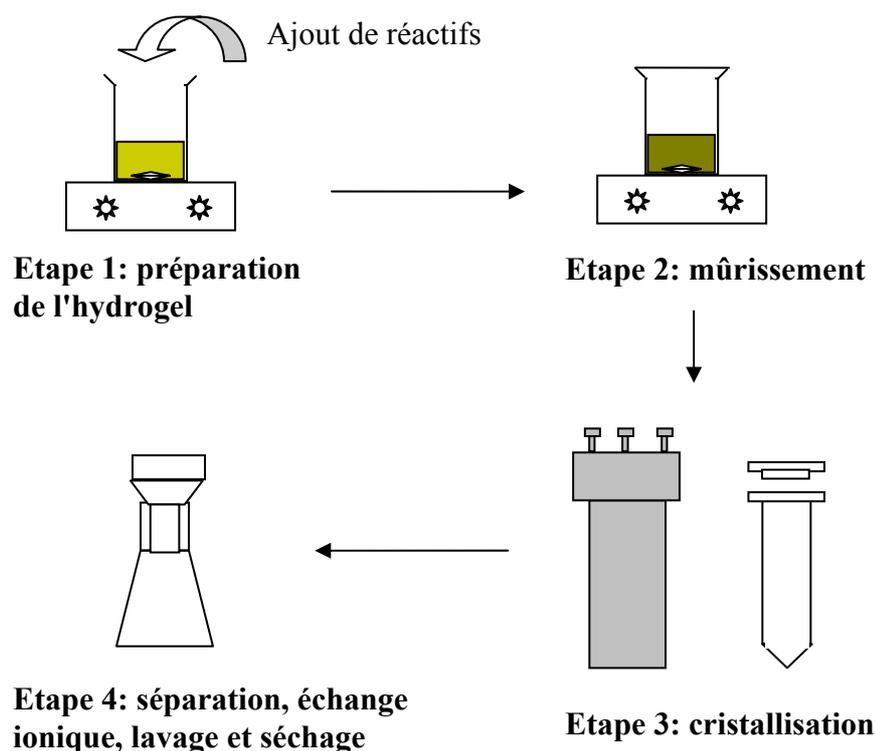


Figure IV.5: Les quatre étapes de la synthèse hydrothermale d'une smectite.

Une solution d'acide silicique a été préparée par dissolution d'une quantité (1.91 g) de métasilicate de sodium hydraté ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo) dans l'eau distillée (200 ml) en ajustant le pH de la solution à 3 à l'aide de l'acide sulfurique 0.5 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Carlo Erba). A cette solution d'acide silicique (45 mM) on ajoute 1.88 g de sulfate de fer heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Merck) de telle sorte que le rapport molaire Fe/Si = 0.75 et 2 g de dithionite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Aldrich) qui correspond à 1% massique. A la solution claire on ajoute 9.5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, Prolabo) 5 M de sorte que le rapport  $\text{OH}^-/\text{Fe} = 7$ . Les réactifs sont introduits toujours dans cet ordre et le mélange est agité vigoureusement durant toute l'opération d'addition des réactifs.

#### IV. Synthèse et caractérisation d'une nontronite pour générateurs électrochimiques

La suspension est agitée ensuite pendant un jour à température ambiante. Cette étape consiste à homogénéiser le mélange réactionnel et atteindre l'équilibre thermodynamique entre les différentes espèces chimiques en présence. Au cours de cette étape, la suspension doit être recouverte à l'aide d'un film élastique, étanche et inerte, afin l'oxydation du fer ferreux par l'oxygène de l'air. A l'issue de cette étape le pH est mesuré et sa valeur est d'environ 12,5.

Après la phase de mûrissement, l'hydrogel est transféré dans des autoclaves en acier chemisés en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 120 ml de volume chacun. L'ensemble est mis dans une étuve et chauffé ensuite à la température de cristallisation (150°C), sous pression autogène. La durée de cristallisation varie entre 50 et 150 h. Ensuite, les autoclaves sont refroidis dans un bac d'eau froide jusqu'à la température ambiante. Le produit solide est séparé par filtration, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et redispersé dans une solution NaCl (1 M). La nouvelle suspension est agitée pendant une nuit; cette étape de traitement post synthèse consiste à transformer la nontronite synthétisée à une nontronite sodique (nontronite-Na). La suspension est filtrée de nouveau, lavée à l'eau distillée plusieurs fois et le solide est ensuite séché à 60°C durant une nuit.

Avant toute analyse, la nontronite synthétisée est traitée par une solution tampon de dithionite de sodium et citrate de sodium dans le bicarbonate de sodium, selon la méthode décrite par Manceau et al. [11], afin de s'assurer que le produit de synthèse est exempt de tout excès d'oxydes de fer non structural qui peuvent être formés lors de la synthèse. Ce traitement consiste à disperser un échantillon de nontronite de synthèse (65 mg) dans 10 ml d'eau distillée, auxquels 30 ml de la solution tampon de citrate-bicarbonate de sodium (1 part de  $\text{NaHCO}_3$  1 M : 8 parts de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.3 M) ont été ajoutés. Puis, 200 mg de la poudre de dithionite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ont été ajoutés à la suspension de l'argile et la réaction est effectuée à 70°C sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) pendant 4 h.

Le produit obtenu est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée, séché à 60°C pendant une nuit, broyé dans un mortier en agate et enfin stocké dans des flacons menus de bouchons non hermétiques. La poudre ainsi obtenue est caractérisée par la suite par différentes techniques à savoir: la fluorescence des rayons X (méthode des perles), la spectroscopie Mössbauer, DRX, ATG-ATD, la spectroscopie d'impédance et étude électrochimique.

Il convient de noter qu'entre chaque deux synthèses, les chemises en PTFE sont rincées à l'eau de robinet, puis à l'eau distillée. Elles sont ensuite placée dans un bain d'acide fluorhydrique à 40% durant au moins un jour afin d'éliminer les éventuels résidus minéraux.

Après ce traitement, les chemises sont abondamment rincées à l'eau de robinet, puis à l'eau distillée.

##### **IV.2.2. Diffraction des rayons X**

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1800 utilisant la radiation Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes de poudre sont enregistrés dans l'intervalle de  $2\theta$  entre 1 et  $70^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$  pour 2 s.

##### **IV.2.3. Analyses thermiques**

Les enregistrements des analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) ont été réalisés à l'aide d'un appareil Setaram, modèle Labsys TG DTA16, avec une montée en température de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  entre 20 et  $1000^\circ\text{C}$ , sous un flux gazeux d'azote.

##### **IV.2.4. Spectroscopie Mössbauer**

La spectroscopie de Mössbauer a été utilisée car elle est bien adaptée à la distinction de l'état d'oxydation fer dans les solides. La spectroscopie Mössbauer est fondée sur le phénomène de résonance nucléaire sans effet de recul du noyau. Le noyau interagit avec les champs électrique et magnétique créés par son environnement, les niveaux nucléaires sont donc perturbés et on peut induire des transitions entre les sous-niveaux des états fondamentaux et excités suite à des levées partielles ou totales de dégénérescence des niveaux de ces états. Les paramètres hyperfins accessibles sont :

- le déplacement isomérique  $\delta$  en mm/s lié à l'état de valence de l'atome absorbant,
- la séparation quadripolaire SQ en mm/s, qui caractérise la symétrie locale des sites occupés par l'atome. En présence d'interactions magnétiques, on parle de déplacement quadripolaire.
- le champ hyperfin  $H_{\text{hyp}}$  en Tesla (Hyperfine Field) qui est corrélé à l'interaction du moment magnétique dipolaire du noyau et l'induction B créée par son environnement électronique.

#### IV.2.5. Spectroscopie d'impédance

La conductivité électrique de la nontronite de synthèse a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique de façon similaire à celle exposée dans le premier chapitre (section I.2.2). Les mesures de l'impédance complexe ont été effectuées entre 1 MHz et 1 Hz en utilisant un impédancemètre Solartron 1260 piloté à l'aide d'un logiciel Zplot.

#### IV.2.6. Préparation des cellules et caractérisation électrochimique

Les cellules électrochimiques ont été préparées selon la procédure décrite dans le chapitre III (section III.2.3.) en utilisant le même électrolyte conducteur protonique (montmorillonite-H; 200 mg) et la même anode composite ( $\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 200 mg) optimisée [82], mais une cathode composée essentiellement de nontronite. La masse composite active, composée de 90% de nontronite et 10% de noir d'acétylène, a été divisée en deux parties identiques selon, la procédure décrite par Hammouche et al. [83], pour former l'électrode de travail et l'électrode de comparaison ( $m = 25 \text{ mg}$   $S = 0.45 \text{ cm}^2$  pour chacune de ces électrodes).

Les caractéristiques électrochimiques sont obtenues à l'aide d'un appareil de type Voltalab 21 constitué de potentiostat-Galvanostat de type PGP 201 Radiometer et piloté par un logiciel (VoltMaster1). Avant d'effectuer ces études, les générateurs électrochimiques sont exposés, pendant 18 h, à un environnement où une humidité relative  $\text{HR} = 0.9$  est imposée. Après cette opération, leurs f.é.m deviennent constante et les mesures sont reproductibles.

### IV.3. Résultats et discussion

La nontronite sodique, issue de la synthèse hydrothermale à différents temps de cristallisation et qui a subi le traitement post-synthèse, se caractérise par une couleur vert foncée. Cette couleur indique la coexistence des deux valences du fer structural  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec prédominance du fer ferrique. En fait, la couleur des smectites riches en fer est certainement indicative du niveau de  $\text{Fe}^{2+}$  structural à cause du transfert d'électron des bandes d'intervalence qui est dû aux états d'oxydation mixte et variable du fer dans les sites octaédriques. Les couleurs les plus fréquemment observées sont le vert et le bleu-vert qui ont été identifiées comme une transition de transfert de charge entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , comme dans n'importe quel composé de valence mixte de type  $\text{A}^{3+}\text{B}^{2+}$  qui se transforme en  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}$ , quand un électron en site B est transféré à un site A [84]. Ce phénomène peut avoir lieu quand  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  occupent des sites adjacents [38]. Notons que la couleur de la nontronite peut varier, selon la teneur en fer ferreux dans les couches du feuillet, du jaune verdâtre (quand tout le fer

est ferrique) au gris clair (où tout le fer est devenu ferreux) en passant par le vert, le bleu-vert, le bleu sombre et le bleu clair lorsque le fer structural est partiellement réduit [38].

### **IV.3.1. Diffraction des rayons X**

Une série de synthèse de nontronite a été effectuée dans les mêmes conditions en fonction du temps de cristallisation. Les diffractogrammes de poudre des échantillons de nontronite sodique présentent seulement les raies caractéristiques des structures lamellaires turbostratiques:  $00l$  (réflexions basales: 001, 002 et 004) et  $hk$  bidimensionnelles (020, 200 et 060) [85]. Les réflexions ( $00l$ ) caractérisent l'ordre structural selon le plan perpendiculaire aux feuillets (axe  $c$ ).

Les résultats de l'étude par diffraction des rayons X (figure IV.6) montrent que ces composés de synthèse sont relativement bien cristallisés. Ils sont aussi en bonne corrélation avec les fiches JCPDS (29-1497 et 34-842) relatives à la nontronite ainsi qu'avec les diagrammes de la nontronite naturelle et de synthèse publiés [10,75,78].

La périodicité  $d_{001}$  caractérise l'épaisseur de l'unité structurale, sa valeur dépend, dans un cas général, de la nature du phyllosilicate, de la nature de son cation de compensation de charge, de son hydratation ou de l'adsorption de molécules organiques entre les feuillets. La nontronite synthétisée est caractérisée par une distance interréticulaire ( $d_{001}$ ) d'une valeur moyenne, déterminée dans les conditions ambiantes d'humidité relative ( $HR \cong 0.4$ ), de 1.276 nm. Ceci correspond à l'épaisseur d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 avec une monocouche de molécules d'eau autour des cations de compensation de charges  $Na^+$  dans l'espace interfoliaire.

La raie (060) est particulièrement, parmi les réflexions ( $hk0$ ), importante pour les phyllosilicates; elle caractérise le caractère di- ou trioctaédrique. Le paramètre de maille  $b$  peut être déterminée à partir de la valeur de cette raie soit,  $b = 6d_{060}$ . Le pic correspondant à la réflexion (060) de cette nontronite de synthèse est situé à environ 0.154 nm, valeur très similaire à celle mentionnée par Mizutani et al. [78] pour une nontronite de synthèse. Cependant, cette valeur est légèrement supérieure à celle des smectites ferrières naturelles 2:1 dioctaédriques qui est de 0.151-0.152 nm pour la nontronite [10]. Cette différence est interprétée par la quantité relativement élevée du fer (voir section IV.3.2) dans le composé de synthèse. En effet, la valeur du paramètre  $b$ , ainsi que celle de  $d_{060}$ , est liée, dans une certaine mesure, à la composition chimique et en particulier au taux du fer structural dans les couches tétraédriques et octaédrique de la nontronite et au rapport  $Fe^{2+}/Fe$  total [86-88]. La valeur

expérimentale moyenne du paramètre de maille b de la nontronite synthétisée est de 0.9222 nm ( $d_{060} = 0.1537$  nm). Ce résultat est en bonne corrélation avec ceux de la littérature (expérimentaux et de calcul) qui sont entre 0.9103 et 0.9282 nm [86-88].

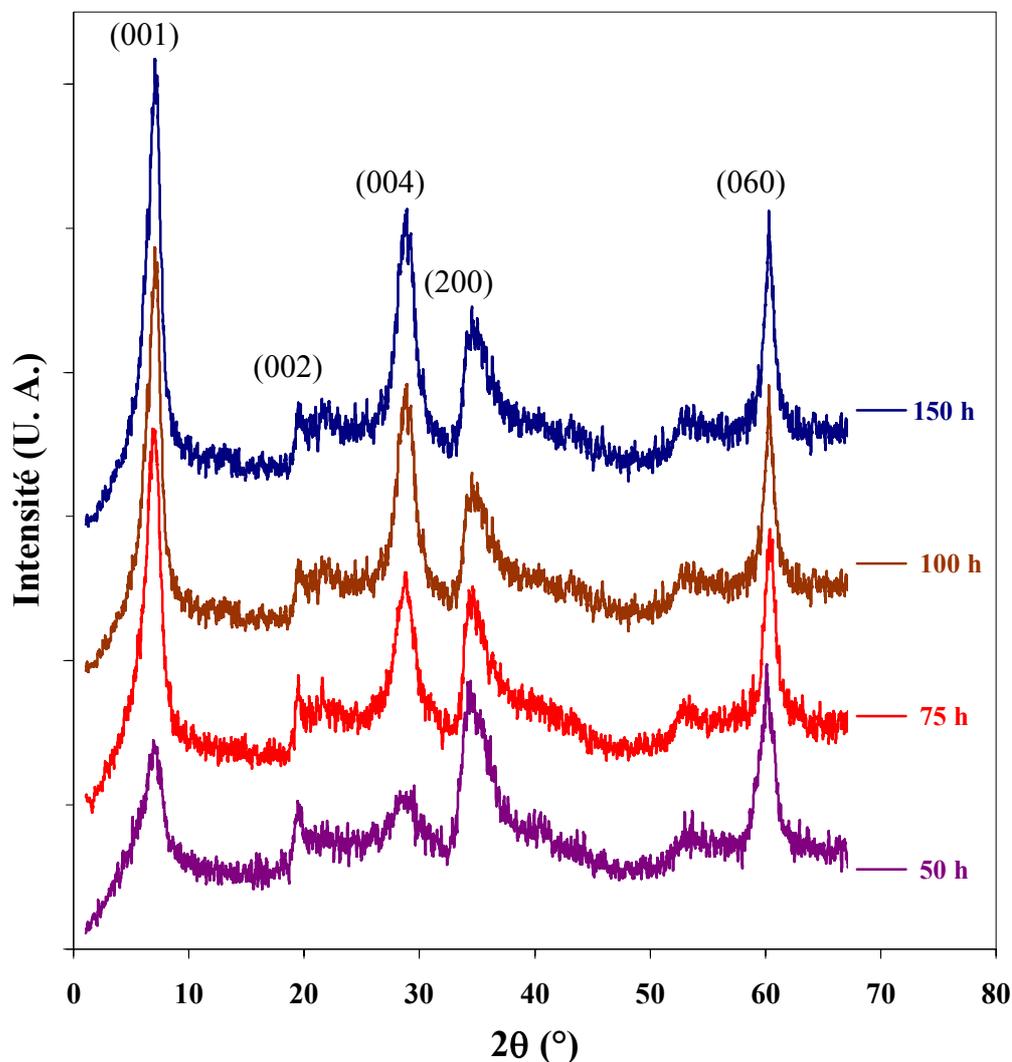


Figure IV.6: Diagrammes de DRX de poudre de nontronite de synthèse à 150°C en fonction du temps de cristallisation.

Etant donné que la cristallinité des échantillons étudiés augmente nettement avec le temps de cristallisation lorsqu'on passe de 50 à 100 h et ne varie pratiquement pas au-delà de 100 h (figure IV.6), nous avons choisi pour le reste de cette étude un temps de cristallisation égal à 100 h.

Le diagramme DRX d'un échantillon de nontronite de synthèse calciné à 400°C sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), comparé à celui d'un échantillon non déshydraté (séjourné à l'air ambiant où l'humidité environnante est environ 0.4), est représenté sur la figure IV.7. Les

changements les plus significatifs, causés par le traitement thermique, observés sur les diagrammes DRX concernent les réflexions 00*l*. Le pic correspondant à la réflexion (001) relatif à l'échantillon calciné a pour valeur 0.975 nm qui correspond exactement à l'épaisseur d'un feuillet TOT, tandis que celui de l'échantillon hydraté est de 1.276 nm. La réduction de l'épaisseur de l'élément structural d'environ 0.3 nm, suite au traitement thermique à 400°C, est un comportement caractéristique des argiles 2:1 dioctaédriques gonflantes. La calcination a provoqué aussi l'apparition d'un pic qui correspond à la raie (003) ( $d_{003} = 0.325$  nm) et la disparition du pic de la raie (004) ( $d_{004} = 0.313$  nm). Notons aussi que, la distance interréticulaire  $d_{060}$  a diminué légèrement après la déshydroxylation de l'échantillon; ceci a été également observé dans le cas d'une nontronite naturelle [89].

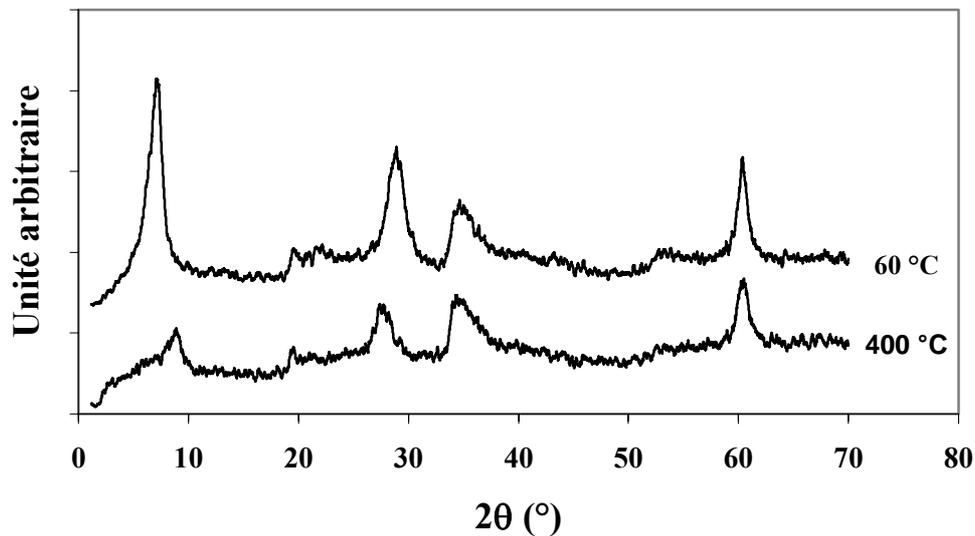


Figure IV.7: Diffractogramme RX de la nontronite de synthèse ( $t_c = 100$  h) calcinée à 400°C comparé à celui d'un échantillon séché à 60°C.

#### IV.3.2. Analyse chimique de l'argile de synthèse

Les résultats de l'analyse chimique, réalisée par fluorescence des rayons X (méthode des perles), sur un échantillon de nontronite de synthèse, qui a subi le traitement post synthèse (échange ionique dans NaCl et traitement par le dithionite de sodium dans une solution tampon de citrate et bicarbonate de sodium), sont présentés sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Résultats de l'analyse d'un échantillon typique de nontronite de synthèse ( $t_c = 100$  h) par fluorescence des rayons X.

Formule du composé	Concentration massique (%)
Na <sub>2</sub> O	3.606
SiO <sub>2</sub>	40.210
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.156
Perte à feu	3.028

Etant donné que les résultats de l'analyse chimique montrent un excès de fer et un déficit de silicium (le rapport molaire Fe/Si est égal à 0.994) et tenant compte du taux de Na (rapport molaire Na/Fe = 0.17) et de l'électroneutralité du feuillet élémentaire, le fer structural doit occuper tous les sites octaédriques et une partie des sites tétraédriques. Ainsi, le fer octaédrique doit exister aux deux états d'oxydation Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Les taux des Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> dans la structure de la nontronite seront déterminés par spectroscopie Mössbauer. Ils devront satisfaire l'électroneutralité de la maille.

### IV.3.3. Analyse par spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour confirmer l'état d'oxydation du fer structural de la nontronite de synthèse. En effet, la détermination de l'état d'oxydation du fer est l'application la plus commune de cette technique spectrale. Les valeurs des écarts quadrupolaires ( $\Delta$  ou QS) et des déplacements isomériques ( $\delta$  ou IS) permettent de différencier les doublets, mais le dernier paramètre est le plus efficace. Le déplacement isomérique  $\delta$  se situe entre 0.1 et 0.5 mm s<sup>-1</sup> pour Fe<sup>3+</sup> et entre 0.9 et 1.3 pour Fe<sup>2+</sup>. Les valeurs sont bien discriminées et l'identification des deux états de valences du fer ne pose en général aucun problème [90].

Le spectre de l'analyse par spectroscopie Mössbauer enregistré à 300 K (figure IV.8) montre deux sites différents du fer: un site de Fe<sup>3+</sup> et un autre de Fe<sup>2+</sup>. Le premier site de fer ferrique est caractérisé par un déplacement isomérique de 0.215 mm/s et un éclatement quadrupolaire de 0.832. L'intégration du spectre 1 de la figure IV.8 montre que le fer ferrique représente 87.8 % du fer total. Le fait qu'il y ait un doublet montre que l'environnement en oxygène du fer n'est pas régulier (distorsion du site). Ces valeurs de l'éclatement quadrupolaire sont supérieures à celles de la nontronite (naturelle): Fe<sup>3+</sup> octaédrique, 0.23-

0.70 mm s<sup>-1</sup> et Fe<sup>3+</sup> tétraédrique, 0.43-0.74 mm s<sup>-1</sup> comme il est rapporté dans la littérature [16,91-93]. Ainsi, la forme non symétrique de ce spectre montre que les ions Fe<sup>3+</sup> occupent des sites octaédriques et tétraédriques. Sur le second site (spectre 2 de la figure IV.8), on observe un déplacement chimique de 1.077 avec un éclatement quadrupolaire de 2.337, le fer dans ce site représente 12.2 % du fer total. Ceci correspond à du fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) avec une forte distorsion du site; un comportement habituel pour Fe<sup>2+</sup> dans la nontronite.

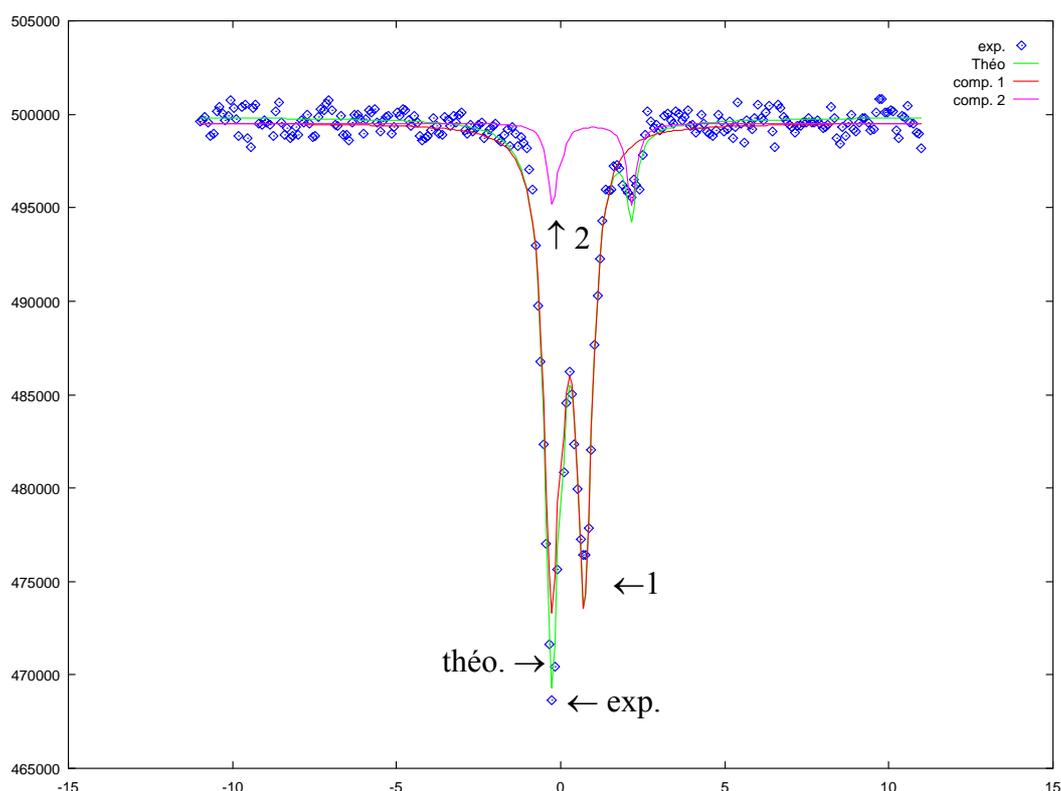


Figure IV.8: Spectre Mössbauer d'une nontronite de synthèse ( $t_c = 100$  h).

#### IV.3.4. Etablissement de la formule Structurale du matériau synthétisé

La formule structurale de la nontronite synthétisée a été déterminée selon la méthode classique (détermination approchée) [31,94], utilisée pour la détermination des formules structurales des argiles, et de l'hypothèse communément admise d'un squelette oxygéné. Etant donné que le type du phyllosilicate est connu par diffraction des rayons X, la formule structurale est établie à partir de l'analyse chimique et de la connaissance de la charpente anionique. Ainsi, la charpente anionique d'un phyllosilicate 2:1 gonflant comporte 20 atomes

d'oxygène et 4 groupes OH par maille élémentaire, soit 22 atomes d'oxygène par une maille calcinée. Il est conseillé de prendre comme référence le minéral calciné puisque les argiles présentent une teneur en eau très variable. De ce fait, les proportions pondérales fournis par l'analyse doivent être transformées en nombre de molécules de Si, Fe et Na contenus dans 100 g de minéral calciné.

La formule structure s'établit en affectant tous les ions silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ) et une partie des ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) aux sites tétraédriques du feuillet à raison de 8 atomes par unité  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , puis en plaçant le reste du fer dans la couche octaédrique. Les cations  $\text{Na}^+$  occupent les sites interfoliaires pour compenser le déficit de charges positives du feuillet. Les taux de  $\text{Fe}^{2+}$  (12.2%) et de  $\text{Fe}^{3+}$  (87.8%), déterminés par spectroscopie Mössbauer, est en très bonne corrélation avec l'électronéutralité de la maille. L'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse montre que le matériau synthétisé est un phyllosilicate de type nontronite bien cristallisé et qui a pour formule structurale par maille unitaire:



Bien que le fer engagé dans la synthèse est ferreux et le milieu réactionnel contient 1% massique d'un agent réducteur (dithionite de sodium), le fer ferrique est prédominant dans le produit final et le  $\text{Fe}^{2+}$  ne représente que 12.2% du fer structural total. Ceci est interprété par le fait qu'au cours de la synthèse, la présence de l'agent réducteur provoque la cristallisation de nontronite par maintien des conditions réductrices durant les premières étapes de la synthèse. Il paraît vraisemblable que la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  permet la formation d'un feuillet de silicate trioctaédrique avec  $\text{Fe}^{2+}$  dans la couche octaédrique. Le mode opératoire utilisé (présence de 1% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) n'empêche pas l'oxydation finale des ions ferreux engagés dans la synthèse [77,78]. Toutefois, la présence de l'agent de réduction donne un produit de cristallinité améliorée par l'oxydation tardive de  $\text{Fe}^{2+}$ . Après oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  par l'oxygène absorbé dans le mélange réactionnel, le matériau de synthèse de type nontronite serait formé par éjection de l'excès des cations octaédriques. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  éjectés peuvent être à leur tour réduits et solubilisés par le dithionite de sodium dans l'espace interfoliaire. Cependant, le processus de cristallisation proprement dit semble avoir lieu durant ou juste après l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  [77].

### IV.3.5. Analyses thermiques

Les analyses thermiques (ATG et ATD) des minéraux argileux peuvent fournir des informations précieuses concernant la composition chimique du minéral [41] et particulièrement dans la région de températures  $<700^{\circ}\text{C}$ . Néanmoins, ces analyses peuvent être rendues complexes par le fait que la déshydratation de la nontronite peut être prolongée jusqu'au domaine de températures de début de la déshydroxylation. Ainsi, un chevauchement peut se produire entre la déshydratation et la déshydroxylation des smectites ferrifères [95].

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle pour la nontronite de synthèse sont montrées sur la figure IV.9. Nous pouvons constater deux régions de perte de masse; la première est située au dessous de  $200^{\circ}\text{C}$  et l'autre au dessus de  $200^{\circ}\text{C}$  et un évènement endothermique sans perte de masse à hautes températures ( $>700^{\circ}\text{C}$ ).

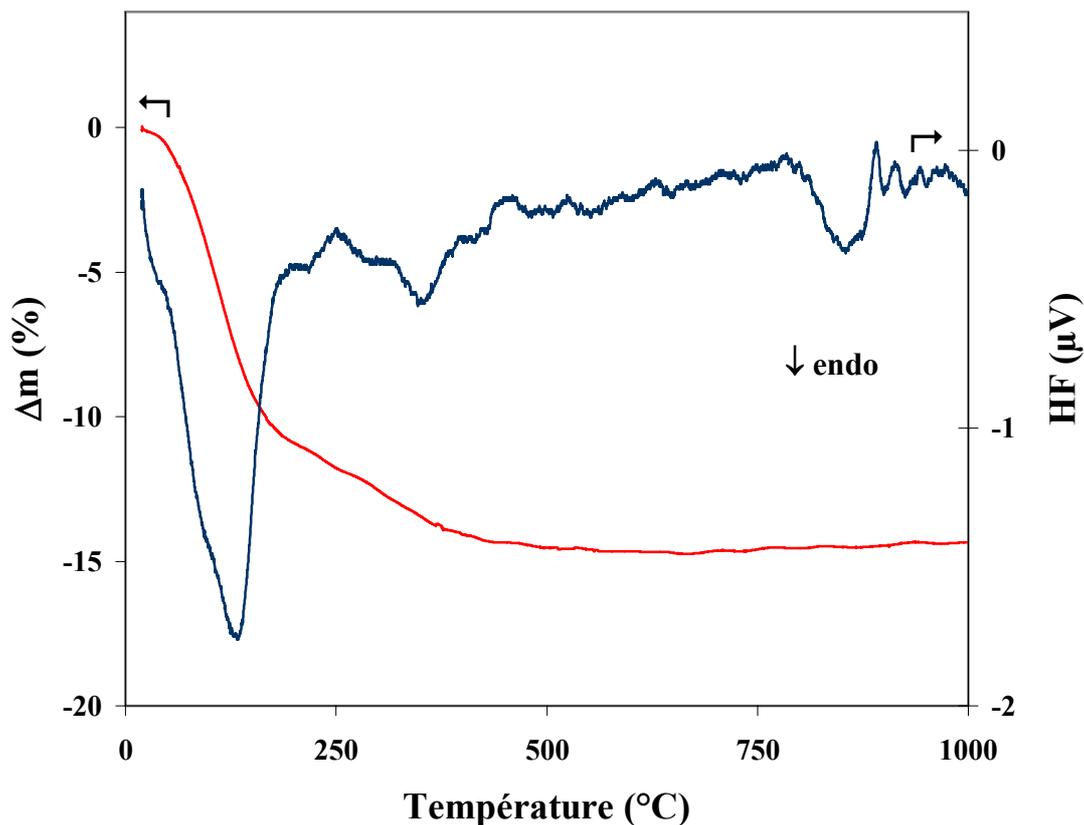


Figure IV.9: Courbes de l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle de la nontronite de synthèse.

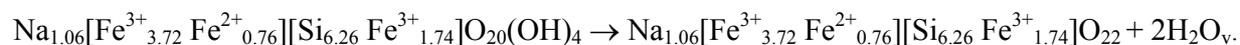
La première décomposition, qui débute à  $30^{\circ}\text{C}$  et s'étend à  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , correspond à la déshydratation de l'échantillon. La perte de masse de cette étape est estimée à 12.0%, ce qui

correspond à environ sept (07) molécules d'eau par unité structurale de nontronite. Cependant, la courbe de l'ATD, tracée avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , montre trois pics endothermiques. Les deux premiers se manifestent au dessous de  $100^{\circ}\text{C}$  et le troisième au dessus de  $100^{\circ}\text{C}$ , révélant deux types d'états d'hydratation. Un comportement similaire, mais à des températures un peu plus élevées, a été observé pour la nontronite naturelle et quelques autres smectites, pour lesquels les pics sont attribués, respectivement, aux molécules d'eau physisorbée (eau libre : eau adsorbée sur les surfaces externes des particules et eau de remplissage de l'espace interlamellaire) et aux molécules d'eau coordonnées aux cations de compensation de charges (eau liée) [95-98]. Une étude plus détaillée sera menée dans les paragraphes qui suivent (section IV.3.4) pour caractériser l'hydratation de la nontronite de synthèse.

La seconde décomposition a lieu dans l'intervalle de température  $200-500^{\circ}\text{C}$ . Une perte de masse de 3.65% a été observée; elle correspond à la déshydroxylation de la nontronite de synthèse (départ de deux molécules d'eau) selon la réaction:



où c désigne la structure cristalline et v la phase vapeur, ou plus précisément:



La perte de masse de cette étape, déterminée expérimentalement, est très proche de la valeur calculée à partir de la formule structurale de la nontronite de synthèse (3.54%) ainsi qu'elle est en accord avec les valeurs de la déshydroxylation de la nontronite données dans la littérature [8,99]. Notons que le processus de déshydroxylation débute à des températures inférieures à celles observées pour les nontronites naturelles [8,98]. Ceci peut provoquer un chevauchement significatif entre l'hydratation et la déshydroxylation des nontronites [98], ce qui rend difficile la quantification de ces deux phénomènes.

Finalement, au-delà  $700^{\circ}\text{C}$ , un autre phénomène thermique a été constatée sans perte de masse. L'analyse par DRX du résidu de l'analyse thermique montre que cette dernière transformation correspond à la désintégration de la charpente lamellaire en formant l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : fiche JCPDS 13-534) et la cristobalite ( $\text{SiO}_2$ : fiche JCPDS 11-695).

### **IV.3.6. Etude de l'hydratation de la nontronite de synthèse**

Etant donné que la nontronite synthétisée sera engagée en tant que matériau d'électrode positive d'un générateur électrochimique à électrolyte solide conducteur protonique et la conductivité de l'électrolyte (montmorillonite-H) et les performances de ce type de générateurs sont étroitement liées à l'humidité environnante, l'étude quantitativement et qualitativement de l'hydratation de la nontronite est indispensable. Une étude similaire sur une montmorillonite-H (ch. I.3.1-I.3.3), utilisée en tant qu'électrolyte conducteur protonique dans ces générateurs, a été réalisée.

Dans cette partie d'étude, les caractéristiques thermogravimétrique et thermique différentielle sont enregistrées entre 20 et 400°C, avec une vitesse de montée de température fixée à 3°C min<sup>-1</sup> afin de pouvoir discriminer et quantifier les étapes de la déshydratation. Les diagrammes de DRX sont enregistrés entre 1 et 10° où la raie caractéristique de l'espace basal  $d_{001}$  de la nontronite apparaît. Ces expériences sont réalisées sur des échantillons de nontronite de synthèse initialement hydratés, dans un dessiccateur où l'humidité relative varie entre 0.1 et 0.9, imposée à l'aide des mélanges eau-acide sulfurique de proportions appropriées [100] et contrôlée à l'aide d'un thermohygromètre de type HR270.

#### **IV.3.6.1. Analyse thermique différentielle**

Les résultats de l'ATD obtenus sur des échantillons hydratés, sous différentes humidités relatives, sont représentés sur la figure IV.10. Ils montrent clairement trois pics endothermiques révélant deux types d'états d'hydratation: eau libre (les deux premiers pics apparus au dessous de 100°C) et eau coordonnée aux ions Na<sup>+</sup> (le troisième pic qui se manifeste à T > 100°C). Un comportement similaire a été observé pour des nontronites naturelles [8] et des montmorillonites homoioniques [95-97]. Avec l'augmentation de l'humidité relative, la surface du troisième pic est presque insensible à l'humidité relative et reste pratiquement constante, par contre celles des deux premiers augmentent avec HR. Ce résultat montre que la quantité d'eau liée aux cations de compensation de charges dans l'espace interlamellaire est fixe.

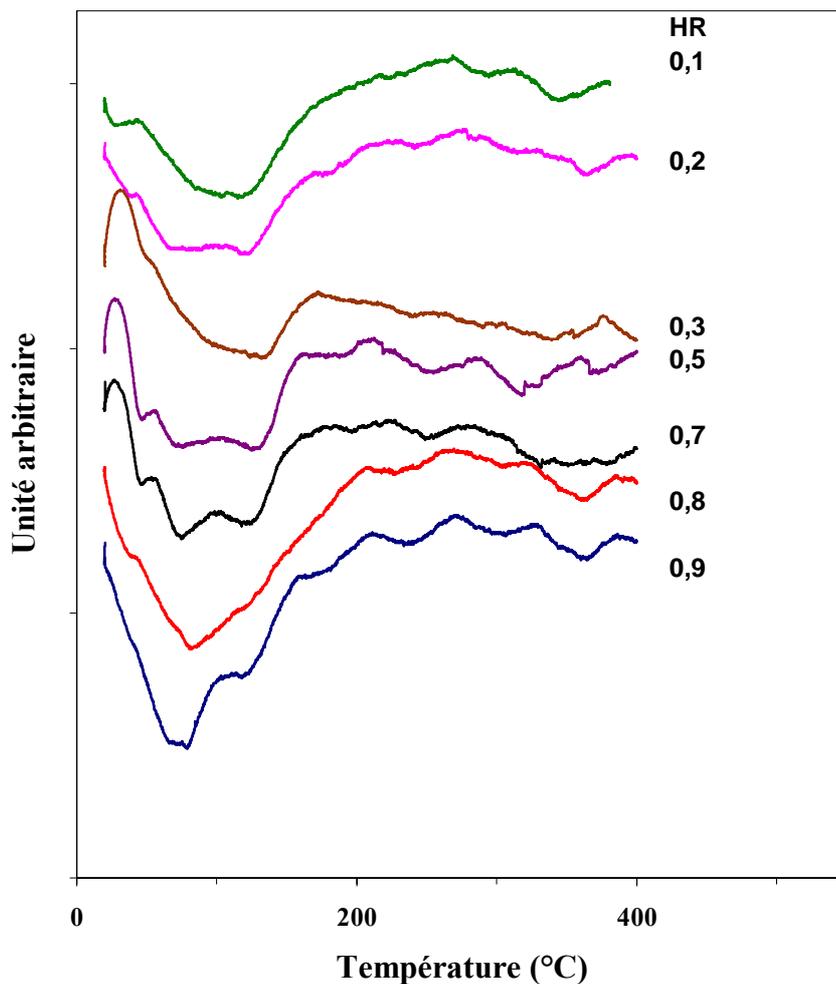


Figure IV.10. Courbes d'ATD de la nontronite de synthèse hydratée à différentes humidités relatives.

#### IV.3.6.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de la nontronite de synthèse, stabilisés à différentes HR, sont présentés sur la figure IV.11. Ils montrent clairement que la raie caractéristique (001) est déplacée vers les petits angles quand HR augmente, ce qui traduit l'extension de l'espace interfoliaire. Ceci prouve que les molécules d'eau adsorbée sont essentiellement intercalées dans l'espace interne entre les feuillets.

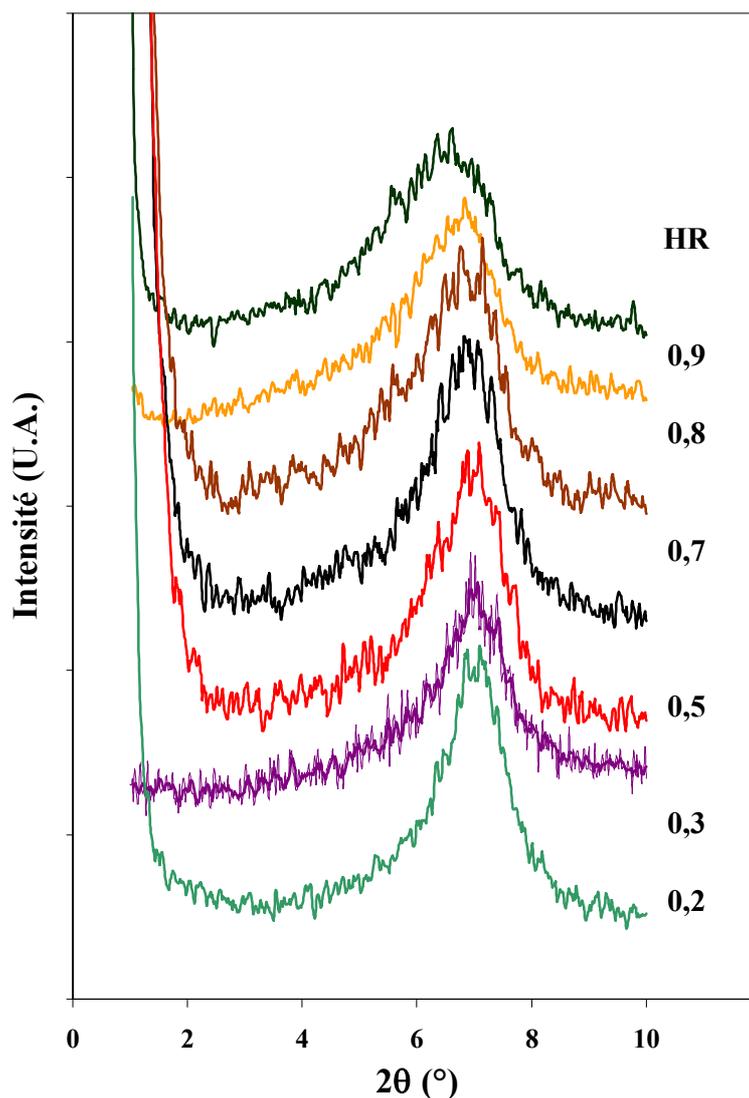


Figure IV.11: Diffractogrammes des rayons X de la poudre de la nontronite de synthèse stabilisée à différentes humidités relatives.

La figure IV.12 montre l'évolution de la périodicité selon l'axe perpendiculaire aux feuillets ( $d_{001}$ ) en fonction de l'humidité relative. Nous pouvons constater que  $d_{001}$  augmente de façon continue, mais non uniforme, tout le long de l'intervalle de HR exploré. L'allure de la courbe confirme le comportement d'hydratation analogue à celui de la montmorillonite et non pas à celui de la beidellite [31], malgré que la nontronite présente un déficit de charges dû aux substitutions isomorphes dans les couches tétraédrique. Deux domaines peuvent être clairement distingués sur la courbe :

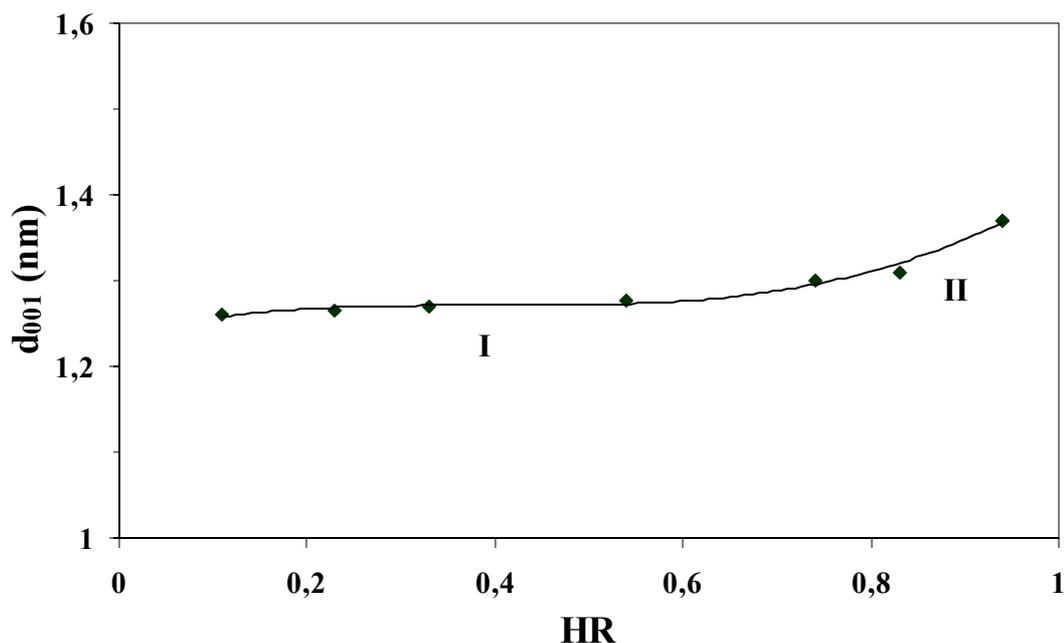


Figure IV.12: Evolution de la distance basale ( $d_{001}$ ) de la nontronite de synthèse en fonction de l'humidité relative.

- Pour des valeurs de HR faibles et intermédiaires (domaine I: HR entre 0.1 et 0.8),  $d_{001}$  ne varie que très peu avec l'humidité relative (1.26-1.30 nm). Cet espacement ( $\sim 1.3$  nm) reflète l'existence d'une monocouche de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de la nontronite; ces molécules d'eau sont fortement liées aux cations ( $\text{Na}^+$ ).
- Pour des taux d'humidité élevés (domaine II:  $\text{HR} > 0.8$ ), la distance réticulaire augmente de façon plus significative (1.30-1.42 nm). Ceci montre que dans ces conditions, une interstratification d'une couche-deux couches de molécules d'eau a lieu entre les feuillets. Un comportement d'interstratification similaire a été aussi rapporté pour la montmorillonite [101], la beidellite [102] et la vermiculite [103].

#### IV.3.6.3. Quantification de l'eau d'hydratation par analyse thermogravimétrique

Les quantités d'eau d'hydratation: libre (physisorbée et de remplissage) et liée aux cations de compensation de charges sont évaluées par analyse thermogravimétrique. La figure IV.13 montre une courbe typique de la perte de masse en fonction de la température et une courbe d'ATD pour un échantillon étudié à  $\text{HR} = 0.7$ . Les étapes de la déshydratation sont parfaitement illustrées sur la courbe de l'ATD, qui montre clairement trois pics

endothermiques bien résolus. Par ailleurs, la courbe d'ATG présente un décrochement, à environ 100°C, qui a été exploité pour quantifier les deux types de molécules d'eau adsorbées par la nontronite.

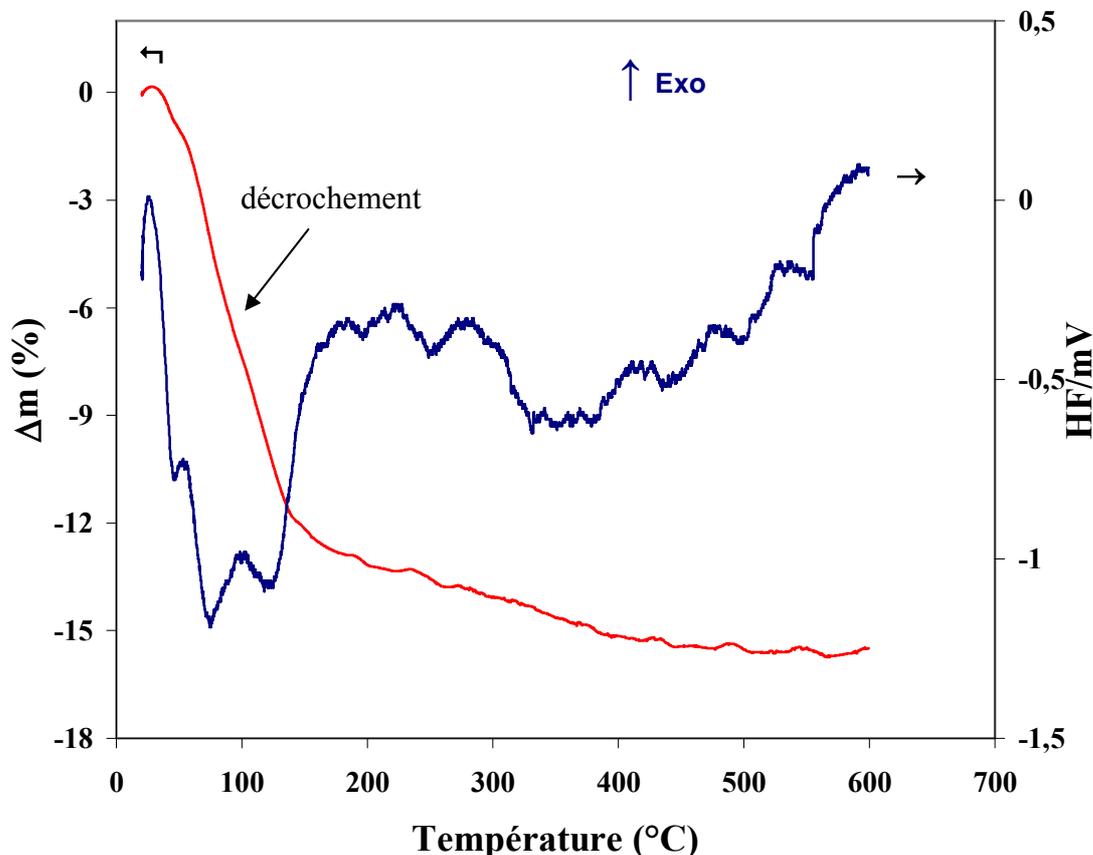


Figure I.13: Courbes typiques d'ATG et d'ATD d'un échantillon de nontronite de synthèse stabilisé sous humidité relative de 0.7.

Ainsi, les quantités de l'eau libre ( $\Delta m_1$ ) et de l'eau coordonnée à  $\text{Na}^+$  ( $\Delta m_2$ ) sont déterminées pour des échantillons stabilisés à différentes humidités relatives entre 0.1 et 0.9 (figure IV.14). Il est bien visible que  $\Delta m_1$  augmente de façon continue avec HR tandis que,  $\Delta m_2$  reste pratiquement constante dans l'intervalle de HR exploré avec une valeur moyenne de 5.5% massique. Ceci confirme la présence d'une forme d'hydratation des cations compensateurs bien définie. En rapportant ce taux à un gramme d'argile calcinée et connaissant la formule structurale d'une maille élémentaire de la nontronite de synthèse, la quantité de l'eau fortement liée correspond exactement à  $3\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{Na}^+$ . Ce résultat démontre l'existence d'une monocouche de molécules d'eau coordonnées aux ions  $\text{Na}^+$  dans l'espace interlamellaire; résultat déjà obtenu par DRX. L'évolution de la quantité d'eau faiblement liée ( $\Delta m_1$ ) et celle de la distance réticulaire  $d_{001}$ , en fonction de l'humidité relative environnante

(figures IV.12 et IV.14), montrent clairement que les molécules d'eau de remplissage ne peuvent jouer aucun rôle sur l'expansion de l'espace interfoliaire dans l'intervalle de HR entre 0.1 et 0.8. Cependant, pour de très forts taux d'humidité ( $HR > 0.8$ ), l'accumulation de l'eau de remplissage provoque l'écartement des feuillets de la nontronite et une interstratification d'une couche-deux couches de molécules d'eau a lieu.

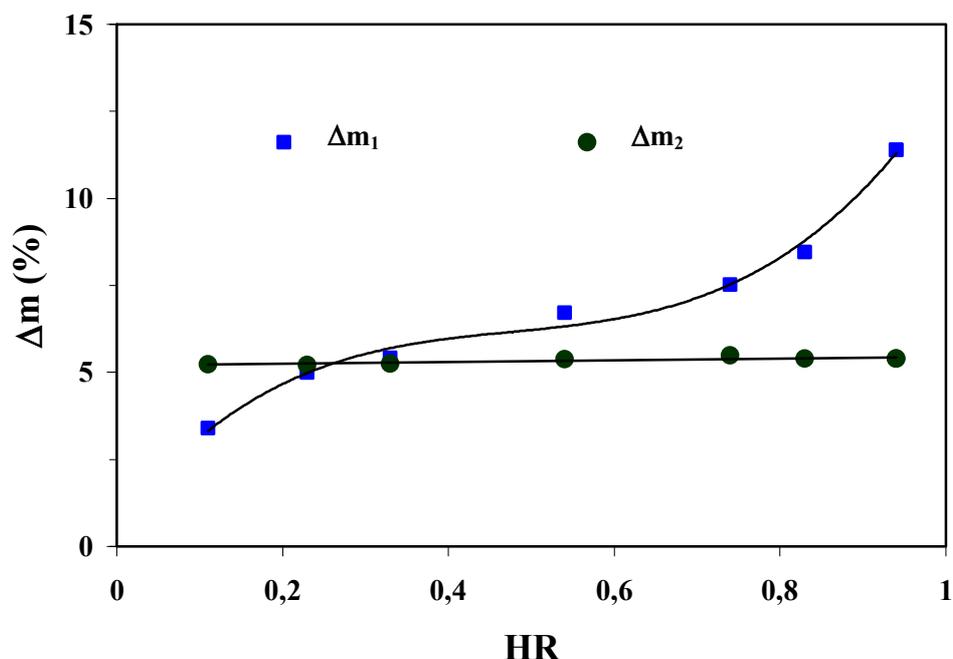


Figure IV.14. Evolution de la quantité de l'eau libre ( $\Delta m_1$ ) et de l'eau liée aux cations de compensation de charge ( $\Delta m_2$ ) en fonction de l'humidité relative.

#### IV.3.7. Conductivité électrique

La figure IV.15 montre deux diagrammes d'impédance typiques enregistrés sur des pastilles de nontronite de synthèse l'un complètement déshydraté (séché à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2h et les mesures sont effectuées en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  c'est à dire à  $HR \leq 0.1$ ) et l'autre stabilisé à  $HR = 0.9$  avant et durant les mesures. Il convient de signaler que l'allure générale de ces diagrammes d'impédance est similaire à ceux des matériaux polycristallins. Les conductivités électriques spécifiques de ces échantillons, déterminées à partir de ces diagrammes, ont pour valeurs respectivement:  $10^{-6}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ . Par comparaison avec la montmorillonite-H (ch. I.3.3), à l'état sec, la nontronite de synthèse présente une conductivité spécifique cinq fois plus grande par rapport à celle de la montmorillonite. Par contre, à l'état hydraté ( $HR = 0.9$ ) la

conductivité de la nontronite est, au moins, cinq fois moins importante que celle de la montmorillonite. Cette différence dans l'évolution de la conductivité électrique de ces deux smectites, en fonction de l'humidité relative environnante, peut être expliquée par: (1) la différence dans les quantités d'eau retenues par les deux argiles à HR = 0.9 et (2) la présence d'une quantité importante de Fe structural, dans les couches tétraédriques et octaédriques de la nontronite, qui participe dans le processus de conduction électronique à l'état sec.

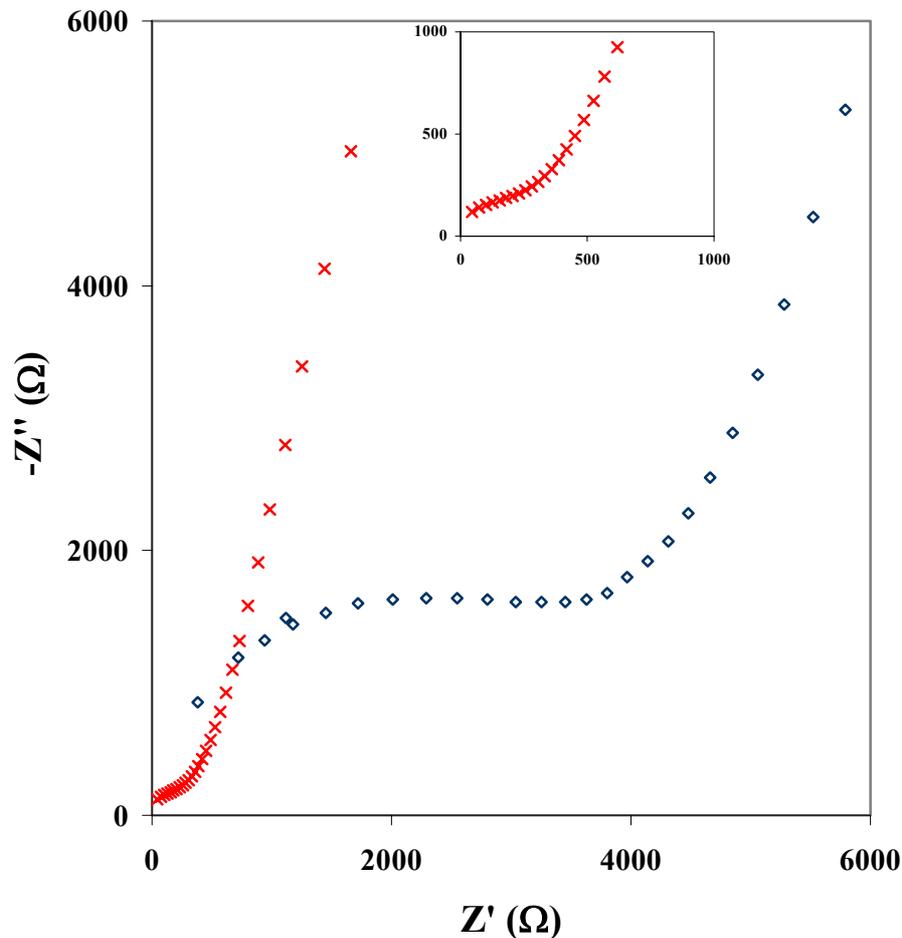


Figure IV.15: Diagrammes d'impédance typiques de la poudre polycristalline de la nontronite de synthèse à HR  $\leq$  0.1 ( $\diamond$ ) et HR = 0.9 ( $\times$ ).

### IV.3.8. Caractérisation électrochimique

Dans les smectites ferrugineuses et les nontronites, le cation octaédrique prédominant est  $\text{Fe}^{3+}$ . Néanmoins, dans certaines nontronites les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent également une partie des sites tétraédriques [16,104-108]. Il est généralement accepté que les nontronites contiennent du fer majoritairement ou exclusivement à l'état trivalent et ce fer peut être réversiblement réduit et réoxydé [6,11,15,22,38,109]. L'ampleur de la réduction dépend des conditions expérimentales; cependant, des taux de réduction du fer structural très élevés ont été réalisés sur des nontronites naturelles [109]. Toutefois, le traitement d'une suspension de nontronite par le dithionite dans un tampon citrate-bicarbonate, avec barbotage d'azote, est une méthode très efficace pour la réduction du fer structural octaédrique, produisant un minéral dont plus de 90% des ions  $\text{Fe}^{3+}$  initialement présents sont réduits en  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, la réduction du fer structural tétraédrique dans une nontronite, par le dithionite de sodium, a été démontrée par Russell et al. [22]; ils ont remarqué que ce fer a été réduit préférentiellement par rapport au fer octaédrique.

Dans le domaine de l'électrochimie, la quasi-totalité des études portées sur les smectites est destinée aux EMFA. Les sites occupés par des éléments de transition même en quantité de traces, sont réactifs et participent efficacement dans les processus électrochimiques ayant lieu sur l'électrode modifiée. Oyama et al. [61] ont signalé que les sites du fer structural dans la montmorillonite sont électroactifs et peuvent intervenir en tant que médiateur (entre le substrat de l'électrode modifiée et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour réduire le peroxyde d'hydrogène. Les électrodes modifiées par films d'argiles riches en métaux de transition, naturelles ou de synthèse, ont l'avantage de contenir un nombre important de sites susceptibles de jouer un rôle significatif dans le transfert électronique à l'interface électrode-électrolyte [60,68,69,110-115]. Tenons compte de cette réactivité du fer structural de la nontronite, de l'ampleur de la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  et des propriétés structurales, d'échange ionique et d'hydratation de la nontronite, nous avons procédé à la réduction électrochimique du fer structural de la nontronite synthétisée dans un générateur électrochimique protonique "tout solide".

Dans ce cadre, nous avons engagé la nontronite synthétisée en tant que cathode dans une cellule électrochimique à électrolyte solide conducteur protonique (montmorillonite-H). Le générateur Nontronite/Zn étudié présente une force électromotrice, à courant nul, de valeur moyenne égale à  $\sim 1.3$  V. Cette valeur est relativement faible par rapport à la différence des potentiels normaux des deux couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (0.77/ENH) et  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  (-0.76 V/ENH). Un tel

comportement est habituel pour les générateurs électrochimiques à électrolyte solide conducteur protonique [82,116].

Une étude préliminaire, consiste à déterminer la limite de la densité de courant de décharge optimale où le générateur montre les meilleures performances, a été effectuée à HR = 0.9. Cette étude a montré que le matériau cathodique peut être utilisé efficacement dans ces systèmes uniquement pour des densités de courant  $i \leq 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Au-delà de cette limite, la polarisation cathodique est trop importante et une chute brusque de la f.é.m. a été observée. Ceci est dû à la faible conductivité électrique de la cathode composite. Dans ces conditions, d'humidité relative environnante (HR = 0.9) et de densité de courant ( $i = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), la courbe de décharge du générateur électrochimique nontronite/Zn (figure IV.16) montre un pseudo-palier autour de 0.75 V et une capacité relativement très élevée, égale à  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$ , recueillie expérimentalement de la cellule. Ce résultat montre une grande activité électrochimique en terme de réduction du fer ferrique de la charpente de l'argile lors de la décharge. Cette grande réactivité électrochimique est attribuée évidemment au fer structural, puisque les échantillons de nontronite de synthèse ont été traités par une solution tampon de citrate-bicarbonate de sodium en présence de dithionite de sodium pour éliminer toute éventuelle impureté de fer [117]. Les calculs effectués montrent que 83 % du fer ferrique contenu dans la nontronite ont été réduits (soit 70% du fer structural total). Il convient de signaler ici que du fait que le  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique ne représente que 68% du  $\text{Fe}^{3+}$  structural et le fer ferrique tétraédrique peut être réduit plus facilement et même il facilite le transfert d'électron lors de la réduction [22]. Ceci prévoit l'évidence de la réduction de la majorité du  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique et tétraédrique simultanément.

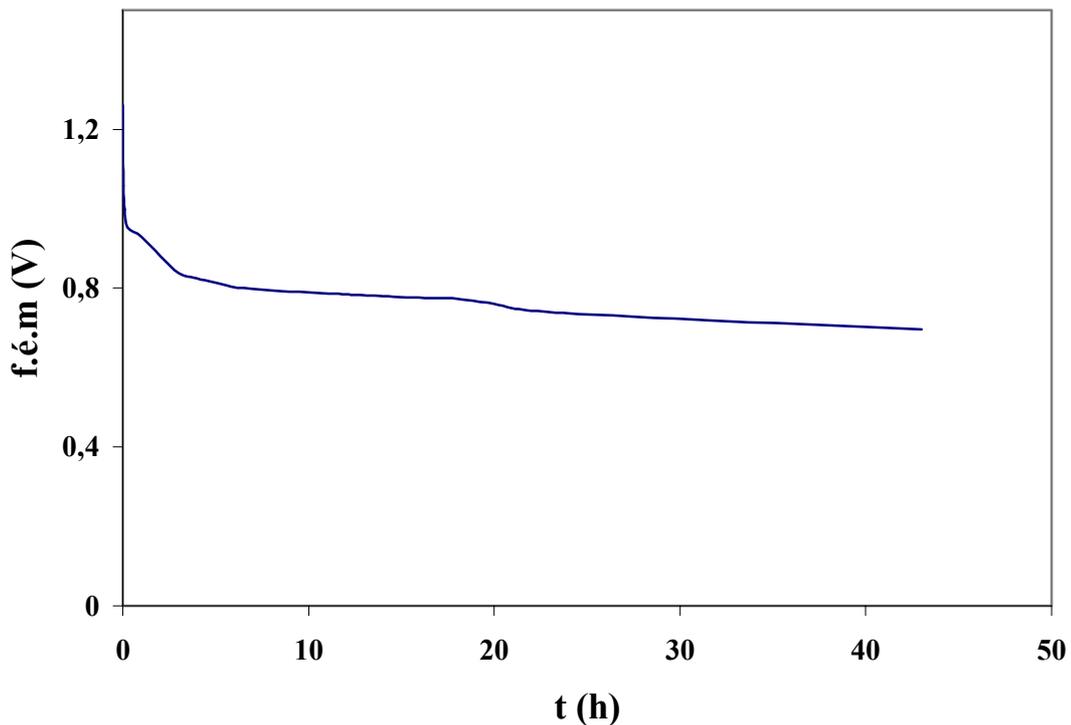


Figure IV.16. Evolution de la f.é.m. de la pile Nontronite/Zn au cours d'une décharge sous une densité de courant  $i = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  et à  $\text{HR} = 0.9$ .

Dans une deuxième série d'expériences, des décharges intermittentes (une décharge pendant une heure suivie d'un retour à l'équilibre pendant une heure de mise hors courant) sous un courant de densité  $i = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  et à  $\text{HR} = 0.9$ , ont été effectuées. La tension de la cathode, mesurée par rapport à l'électrode de comparaison, a été enregistrée pendant la décharge et lors du retour à l'équilibre. La figure IV.17 montre l'évolution de la tension de la cathode, au cours du temps, pour les trois premiers cycles décharge-repos. Au cours de la décharge, la tension chute dans les premiers instants puis, elle diminue lentement et progressivement en dessinant un pseudo-palier. Lorsque le courant est coupé, la tension augmente au début rapidement puis lentement jusqu'à ce que l'électrode atteigne un état d'équilibre relativement stable. Il est à noter que la tension de l'électrode, à courant nul, diminue continuellement avec le nombre de cycles.

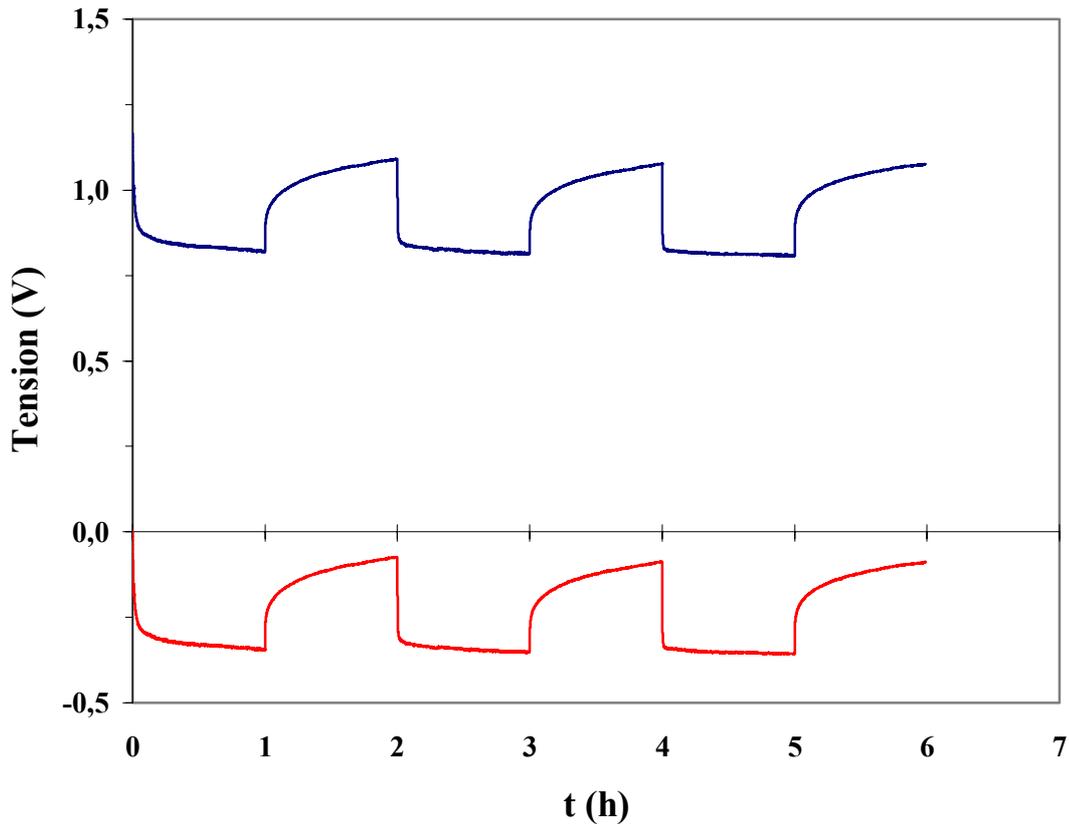
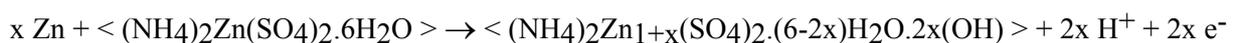


Figure IV.17: L'évolution de la tension de l'électrode de travail et de la f.é.m. en fonction du temps, lors des trois premiers cycles de décharge intermittente (décharge-repos).

L'évolution de la tension à courant nul de la cathode (figure IV.18), en fonction du taux d'utilisation de l'électrode (taux de  $\text{Fe}^{3+}$  réagi par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$  total initialement présent dans la charpente de la nontronite), montre un comportement caractéristique des matériaux d'insertion, c'est-à-dire, une diminution progressive (logarithmique) de la tension avec le taux d'utilisation de l'électrode. Ce résultat est interprété par le fait que les protons, issus de l'oxydation anodique selon la réaction:



et conduits par l'électrolyte solide, sont insérés entre les feuillets du matériau cathodique pour neutraliser le déficit de charges provoqué par la réaction de réduction du fer structural ( $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) de la nontronite. En régime intermittent, la grande réactivité électrochimique de la nontronite synthétisée est obtenue de nouveau. Effectivement, la capacité et l'énergie

spécifique, recueillies expérimentalement du générateur, sont légèrement supérieures à celles obtenues en décharge continue.

Dans le but de contribuer à la détermination de la formule structurale de la nontronite de synthèse réduite par voie électrochimique, en s'inspirant des modèles de la littérature [11,12,46,48,49] présentés dans la partie bibliographique de ce chapitre, nous allons essayer d'appliquer le modèle le plus valide, établi par Manceau et al. [11] et adopté par Drits et Manceau [12], à la réduction électrochimique de la nontronite synthétisée.

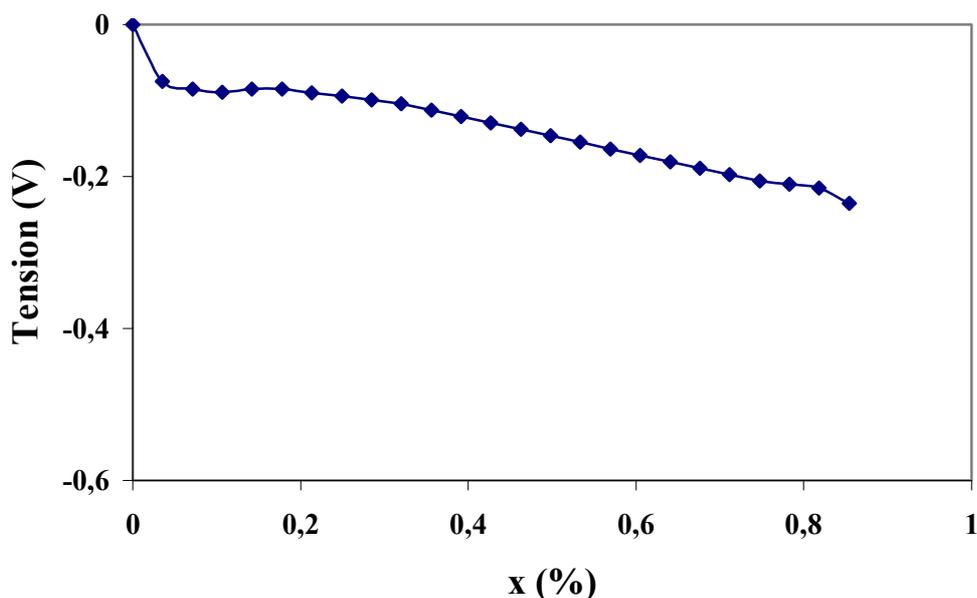


Figure IV.18: Evolution de la tension de la cathode (nontronite), par rapport à celle de l'électrode de comparaison, enregistrée à l'état d'équilibre après décharge sous  $i = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  pendant une heure.

Lorsque la nontronite de synthèse est engagée en tant que cathode d'un générateur "tout solide", la capacité recueillie à la fin de la décharge était de  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ . Sachant que la formule structurale de la nontronite de synthèse, avant la réduction, déterminée antérieurement (ch. IV.3.2), est :  $\text{Na}_{1.06}[\text{Fe}^{3+}_{3.72} \text{Fe}^{2+}_{0.76}][\text{Si}_{6.26} \text{Fe}^{3+}_{1.74}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , le taux d'utilisation du fer ferrique dans la nontronite de synthèse s'élève à 83.3%, ce qui correspond à  $4.55 \text{ Fe}^{3+}$  par maille unitaire sont réduits. Ceci est accompagné de transfert de  $4.55 \text{ e}^-$  aux interfaces électrodes/électrolyte et l'utilisation de  $4.55 \text{ H}^+$ , qui devraient traverser l'électrolyte solide puis s'incorporer dans la cathode, pour compenser le déficit de charge suite à la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ . Etant donné que la quantité de Fe réduit (4.55) est supérieure à celle de

chacun des deux types de fer ferrique tétraédrique (1.74) et octaédrique (3.72), nous avons bonne raison de supposer que le fer octaédrique et le fer tétraédrique participent simultanément à cette réaction. D'ailleurs, la possibilité de réduire les deux types de Fe a été prouvée [22].

Supposons que les réactivités électrochimique de ces deux types d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont comparables, donc 1.45  $\text{Fe}^{3+}$  dans la couche tétraédrique et 3.10  $\text{Fe}^{3+}$  dans la couche octaédrique ont été réduits lors de la décharge du générateur et le déficit de charge sera compensé par les protons. Une question importante à considérer est comment et où ces protons sont incorporés dans la structure de la nontronite. Pour apporter une réponse à cette question, nous adoptons le modèle structural proposé par Manceau et al. [11] pour la réduction électrochimique de la nontronite. Toutefois, nous devons considérer les points suivants qui caractérisent notre système, à la différence de la réduction chimique par le dithionite de sodium en milieu citrate-bicarbonate:

- (1) Les protons sont issus de l'anode suite à l'oxydation du zinc.
- (2) Le nombre de proton est limité à 4.55 par maille unitaire de nontronite ce qui correspond à la réaction de  $4.55/2 \text{ Zn}$ . Ces protons diffusent dans l'électrolyte solide conducteur protonique et arrivent à la cathode pour compenser le déficit de charges des feuillets.
- (3) Les électrons responsables de la réduction sont au nombre de 4.55 et libérés de l'anode; ils traversent le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode et réduire les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .
- (4) La quantité et l'occupation de  $\text{Na}^+$  ne varient pas au cours de la réduction.
- (5) les protons incorporés dans la nontronite peuvent être intercalés dans l'espace interfoliaire ou dans les cavités vacantes dans la couche octaédrique engendrées par migration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , issus de la réduction, de leurs sites cis d'origine vers les sites trans voisins.

Examinons le cas de la réduction de la nontronite selon les modèles idéalisés de la figure IV.4f et g. Comme conséquence de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , les feuillets accumulent une charge négative qui est compensée par l'incorporation des ions  $\text{H}^+$ . Au moins une partie des ions  $\text{H}^+$  abaisse la charge négative des feuillets par transformation des groupements  $\text{OH}^-$  structuraux en molécules d'eau selon la réaction:  $(\text{OH})_c^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_c$ , où c désigne la structure cristalline. Cette réaction accompagne la migration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , des sites cis aux

sites trans voisins, qui conduit à la formation des cavités ou des canaux inoccupés (figure IV.4). La composition de la charpente anionique, par maille unitaire, pour les deux modèles structuraux représentés sur la figure IV.4f et g est de  $O_{20}(OH)_{3.0}$  et  $O_{20}(OH)_{2.86}$ , respectivement, alors qu'elle était de  $O_{20}(OH)_4$  dans la nontronite avant le processus de réduction. Cette réaction de déshydroxylation a été produite par l'intervention de 1 et 1.14  $H^+$ , respectivement. Ainsi, après la déshydroxylation, ces feuillet ont, respectivement, une charge négative totale de 43 u.v (unite de valence) et 42.86 u.v par maille unitaire. Or, ces deux modèles structuraux ont la même composition cationique:  $Na_{1.06}[Fe^{3+}_{0.62} Fe^{2+}_{3.86}][Si_{6.26} Fe^{3+}_{0.29}Fe^{2+}_{1.45}]$  et par conséquent la même charge positive totale de 39.45 u.v. Cependant, pour compenser la charge négative du feuillet, 3.55 et 3.41  $H^+$  devraient être incorporés dans la nontronite selon le modèle utilisé, en plus des protons initiaux nécessaires à la réaction de déshydroxylation. Ainsi, si ce mécanisme de compensation de charge est valide pour notre système et en tenant compte du nombre de  $H^+$  total, les formules structurales pour ces deux modèles structuraux idéalisés peuvent être écrites respectivement :



Certainement, les protons de compensation de la charge de la couche tétraédrique (1.45  $H^+$ ) occupent l'espace interfoliaire et/ou les cavités ditrigonales limités par les atomes d'oxygène des bases des tétraèdres. Alors que ceux qui participent à la compensation de déficit de charge de la couche octaédrique sont vraisemblablement, principalement, localisés dans les cavités inoccupées où ils compensent l'excès de la charge négative portée par les atomes O entourant ces cavités. Si chacun de ces oxygènes structuraux insaturés, O numérotés 3, 6, 10 et 13 dans la figure IV.4c, prend un proton, donc 8  $H^+$  seront présents dans chaque super maille de la figure IV.4f et g, ce qui correspond à 2.0 et 2.3  $H^+$  par maille élémentaire, respectivement. Afin d'accomplir la quantité désirée de 2.10 et 1.96  $H^+$  par maille unitaire, pour s'accorder avec la formule structurale, chaque supère maille devrait contenir 8.4  $H^+$  dans le modèle de cavité à quatre octaèdres et 6.86  $H^+$  dans celui à sept octaèdres. Ainsi, la quantité de  $H^+$  prédite par la formule structurale est supérieure à celle estimée pour le modèle à quatre octaèdres et inférieure pour celui à sept octaèdres. La structure de la nontronite est vraisemblablement plus complexe que celle idéalisée dans ces deux modèles et elle peut être conceptuellement décrite par la coexistence de cavités à quatre et à sept octaèdres (figure IV.19) [11,118]. L'hypothèse de la coexistence de trois cavités à quatre octaèdres et une cavité à sept conduit à une valeur de 8.02  $H^+$  par supère maille qui est la plus proche de la valeur

estimée ( $8 \text{ H}^+$ ). Dans ce cas, la quantité de protons nécessaire pour neutraliser la charge des O insaturés par maille élémentaire est de  $2.07 \text{ H}^+$  et la formule structurale devient:

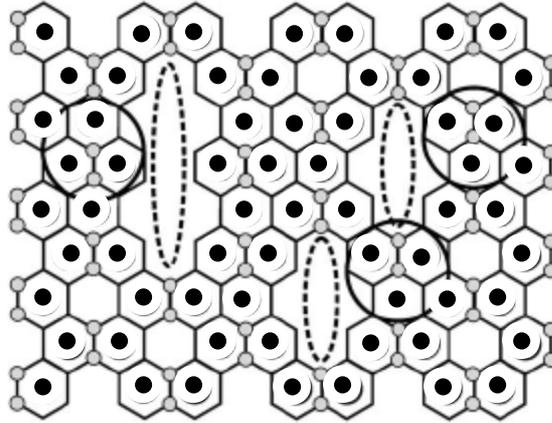
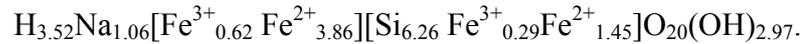
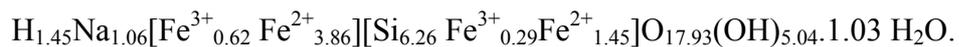
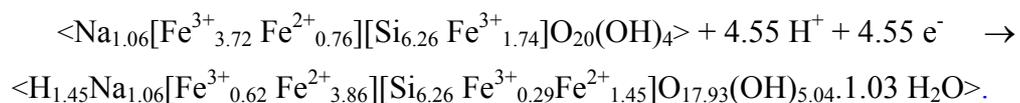


Figure IV.19: Modèle de cavités inoccupées à quatre et sept octaèdres dans une nontronite réduite [118].

Comme les protons incorporés dans la structure ( $2.07 \text{ H}^+$ ) migrent de l'espace interlamellaire vers la couche octaédrique pour compenser la charge des atomes d'oxygène sur les bords de la cavité, la formule structurale de la nontronite de synthèse réduite à 83% devrait être:



Ainsi, la réaction de réduction au niveau de la cathode serait donc:

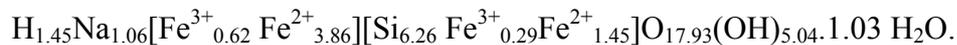


#### IV.4. Conclusion

Un minéral argileux de type nontronite a été synthétisé par voie hydrothermale. La nontronite synthétisée a été caractérisée par différentes techniques à savoir: DRX, ATG-ATD, spectroscopie Mössbauer, spectroscopie d'impédance et chronopotentiométrie. L'ensemble des résultats de cette étude a montré que le produit de synthèse est un phyllosilicate 2:1 de bonne cristallinité et a pour formule structurale:



La nontronite de synthèse a été ensuite engagée, en tant que matériau cathodique, dans un générateur électrochimique protonique "tout solide". Elle a montré une grande activité électrochimique en terme d'insertion des protons lors des décharges intensiostatiques. Une capacité élevée, égale à  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$ , a été recueillie expérimentalement de la cellule, ce qui révèle qu'une grande partie du fer réagit. Les calculs effectués ont montré que 83.3 % du fer ferrique, contenu dans la nontronite, ont été réduits lors de la décharge. Les protons incorporés dans la nontronite de synthèse occupent l'espace interfoliaire, les cavités ditrigonales des couches tétraédriques et les cavités formées dans la couche octaédrique suite à la migration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  des sites cis aux sites trans. La formule structurale de la nontronite réduite à la cathode, déterminée selon le modèle structural de Manceau et al. [11], est:



Cependant, la conductivité électronique de ce matériau peut être améliorée ce qui améliore vraisemblablement ses performances électrochimiques. Ceci est envisagé par la formation de nanocomposites nontronite-matériau conducteur électronique; c'est l'objectif du dernier chapitre.

## Références

- [1] R.E. Grim, Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology), Londres, (1953).
- [2] O. Bouras, Thèse, Université de Limoges (France) 2003.
- [3] R.E. Grim, G. Kulbicki, Am. Minéral. 46 (1961) 1329.
- [4] J. Wu, P.F. Low, C.B. Roth, Clays Clay Miner. 37 (1989) 211.
- [5] O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau, A. Baronnet, Eur. J. Mineral. 6 (1994) 99.
- [6] P. Komadel, J. Madejova, J.W. Stucki, Clays Clay Miner. 43 (1995) 105.
- [7] A. Manceau, D. Chateigner, W.P. Gates, Phys. Chem. Miner. 25 (1998) 347.
- [8] R.L. Frost, H. Ruan, J.T. Kloprogge, W.P. Gates, Thermochem. Acta 346 (2000) 63.
- [9] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des Argiles. 2. Classification et Nomenclature, Masson, Paris, 1982, pp. 57-61.
- [10] A. Manceau, B. Lanson, V. A. Drits, D. Chateigner, W. P. Gates, J. Wu, D. Huo, J. W. Stucki, Am. Mineral. 85 (2000) 133.
- [11] A. Manceau, B. Lanson, V.A. Drits, D. Chateigner, J. Wu, D. Huo, W.P. Gates, J.W. Stucki, Am. Mineral. 85 (2000) 153.
- [12] V.A. Drits, A. Manceau, Clays Clay Miner. 48 (2000) 185.
- [13] V. Luca, Clays Clay Miner. 39 (1991) 478.
- [14] P. Schneiderhöhn, Tschermaks Min. Petr. Mitt. 10 (1965) 386.
- [15] I. Rozenson, L. Heller-Kallai, Clays Clay Miner. 24 (1976) 271.
- [16] B.A. Goodman, J.D. Russell, A.R. Fraser, F.W.D. Woodhams, Clays Clay Miner. 24 (1976) 53.
- [17] C.M. Cardile, Ph. D. thesis, Victoria University, Wellington (New Zealand), 1985.
- [18] D.K. McCarty, R.C. Reynolds, Clays Clay Miner. 43 (1995) 271.
- [19] V.A. Drits, D.K. McCarty, Am. Mineral. 81 (1996) 852.
- [20] V.A. Drits, A.L. Salyn, V. Sucha, Clays Clay Miner. 44 (1996) 181.
- [21] I. Rozenson, L. Heller-Kallai, Clays Clay Miner. 24 (1976) 283.
- [22] J.D. Russell, B.A. Goodman, A.R. Farser, Clays Clay Miner. 27 (1979) 63.
- [23] J.W. Stucki, D.C. Golden, C.B. Roth, Clays Clay Miner. 32 (1984) 350.
- [24] J.W. Stucki, P.F. Low, C.B. Roth, D.C. Golden, Clays Clay Miner. 32 (1984) 357.

- [25] F.P. Fanele, W.A. Cannon, J. Geophys. Res. 84 (1979) 8404.
- [26] L. Heller-Kallai, Z. Aizenshtat, I. Miloslavski, Clay Miner. 24 (1984) 779.
- [27] M.C. Wang, P.M. Huang, Appl. Clay Sci. 4 (1989) 43.
- [28] J.M.D. Coey, A. Mokarika, O. Ballet, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8320.
- [29] J.W. Stucki, K. Lee, L. Zhang, R.A. Larson, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 2145.
- [30] H. Harder, Clays Clay Miner. 26 (1978) 65.
- [31] H. Suquet, C. Malard, H. Pezerat, Clay Miner. 22 (1987) 157.
- [32] R.W. Taylor, S.Y. Shen, W.F. Bleam, S.I. Tu., Clays Clay Miner. 48 (2000) 648.
- [33] F.R. Ribeiro, K. Lee, J.W. Stucki, J.D. Fabris, Applied Mineralogy, Pecchio et al. (eds.) 2004 pp. 467-470.
- [34] P.R. Lear, J.W. Stucki, Clays Clay Miner. 33 (1985) 539.
- [35] J.W. Stucki, G.W. Bailey, H. Gan, Appl. Clay Sci. 10 (1996) 417.
- [36] L. Yan, J.W. Stucki, J. Colloid Interface Sci. 225 (2000) 429.
- [37] R. Schuette, B.A. Goodman, J.W. Stucki, Phys. Chem. Miner. 27 (2000) 251.
- [38] P. Komadel, P.R. Lear, J.W. Stucki, Clays Clay Miner. 38 (1990) 203.
- [39] H. Kawasaki, Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi 45 (1974) 318.
- [40] S. Aronowitz, L. Coyne, J. Lawless, J. Rishpon, Inorg. Chem. 21 (1982) 3589.
- [41] K.J.D. MacKenzie, D.E. Rogers, Thermochim. Acta 18 (1977) 177.
- [42] V. Drago, E. B. Saitovitch, J. Danon, Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 973.
- [43] J.E. Kostka, J.W. Stucki, K.H. Neelson, J. Wu, Clays Clay Miner. 44 (1996) 522.
- [44] P. Komadel, J. Madejova, D.A. Laird, Y.-M. Xia, J.W. Stucki, Clays Clay Miner. 35 (2000) 625.
- [45] L. Yan, G.W. Bailey, J. Colloid Interface Sci. 24 (2001) 142.
- [46] H. Gan, J.W. Stucki, G.W. Bailey, Clays Clay Miner. 40 (1992) 659.
- [47] V. Ernstsén, Clays Clay Miner. 44 (1998) 599.
- [48] C.B. Roth, R.J. Tullock, in: Proceeding of the International Clay Conference, J.M. Serratos, Ed., Division Ciencias C.S.I.C. Madrid, 1973, pp. 271-282.
- [49] J.W. Stucki, C.B. Roth, Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (1977) 808.
- [50] J.D. Dunitz, Acta Crystallogr. 9 (1956) 579.
- [51] S. Lynn, R.G. Rinker, W.H. Corcoran, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2363.

- [52] R.G. Rinker, T.P. Gordon, D.M. Mason, W.H. Corcoran, *J. Phys. Chem.* 63 (1958) 302.
- [53] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010.
- [54] I.D. Brown, R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A29 (1973) 266.
- [55] I.D. Brown, The bond-valence method: An empirical approach to chemical structure and bonding. In M. O'Keefe and A. Navrotsky, Eds., *Structures and Bonding in Crystals, II*, Academic Press, New York, 1981, pp. 1-30.
- [56] I.D. Brown, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 24.
- [57] A. Manceau, W. Gates, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 448.
- [58] M.D. Baker: C. Senaratne, In *Electrochemistry of Novel Materials*; J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds. VCH Publisher, New York, 1994, pp 339–380.
- [59] A.J. Bard, T. Mallouk, In *Molecular Design of Electrode Surfaces*, R.W. Murray, Ed. VCH Publisher, New York, 1992, pp 271–312.
- [60] A. Fitch, *Clays Clay Miner.* 38 (1990) 391.
- [61] N. Oyama, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 467.
- [62] J.-M. Zen, H.-F. Wang, A.S. Kumar, H.-H. Yang, V. Dharuman, *Electroanalysis* 14 (2002) 99.
- [63] Z. Navrátilová, P. Kula, *Electroanalysis* 15 (2003) 837.
- [64] Y. Xiang, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.* 381 (1995) 21.
- [65] B. Brahim, P. Labbe, G. Reverdy, *Langmuir* 8 (1992) 271.
- [66] B. Brahim, P. Labbe, G. Reverdy, *J. Electroanal. Chem.* 267 (1989) 343.
- [67] P. de S. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, *J. Electroanal. Chem.* 332 (1992) 135.
- [68] Y. Xiang, G. Villemure, *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 515.
- [69] Y. Xiang, G. Villemure, *Clays Clay Miner.* 46 (1998) 195.
- [70] T. Ohsaka, Y. Yamaguchi, N. Oyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 2646.
- [71] W.E. Rudzinski, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 3230.
- [72] G. Villemure, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 282 (1990) 107.
- [73] Y. Xiang, G. Villemure, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 1833.
- [74] A. Decarreau, D. Bonnin, *Clay Miner.* 21 (1986) 861.
- [75] A. Decarreau, D. Bonnin, D. Badaut-Trauth, R. Couty, P. Kaiser, *Clay Miner.* 22 (1987) 207.

- [76] V.C. Farmer, G.S.R. Krishnamurti, P.M. Huang, *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 561.
- [77] V.C. Farmer, W.J. McHardy, F. Elaiss, M. Robert, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 180.
- [78] T. Mizutani, Y. Yoshaki, A. Okada, O. Kamigatto, T. Kobayashi *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 381.
- [79] J.T. Kloprogge, S. Komarneni, J.E. Amonette, *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 529.
- [80] O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau, A. Baronnet, *Eur. J. Mineral.* 5 (1993) 623.
- [81] A. Decarreau, F. Colin, A. Herbillon, A. Manceau, D. Nahon, H. Paquet, D. Trauth-Badaud, J.J. Trescases, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 1.
- [82] L. Telli, A. Hammouche, B. Brahim, R.W. De Donker, *J. Power Sources* 103 (2001) 201.
- [83] A. Hammouche, J.P. Caire, N. Chelali, M. Boutahala, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2511.
- [84] P.R. Lear, J.W. Stucki, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 373.
- [85] G.W. Brindley, G. Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society, London, 1980 p. 495.
- [86] A. Despraires, *Clay Miner.* 18 (1983) 165.
- [87] M.F. Brigatti, *Clay Miner.* 18 (1983) 177.
- [88] J.W. Stucki, D. Tessier, *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 137.
- [89] L. Heller-Kallai, I. Rozenson, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 355.
- [90] A. Decarreau, *Matériaux argileux: Structure, Propriétés et Applications*, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 1990, pp. 117-124.
- [91] C.M. Cardile, P.G. Slade, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 203.
- [92] J.H. Johnston, C.M. Cardile, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 21.
- [93] V. Luca, C.M. Cardile, *Clay Miner.* 24 (1989) 115.
- [94] A. Decarreau, *Matériaux argileux: Structure, Propriétés et Applications*, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 1990, pp. 7-12.
- [95] Z. Ding, R.L. Frost, *Thermochim. Acta* 389 (2002) 185.
- [96] S.B. Hendricks, R.A. Nelson, L.T. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1457.
- [97] M. Baverez, C.T. Poinson, *C. R. Acad. Sci. Paris* 276 D (1973) 2423.
- [98] C. Poinson, J. Yvon, R. Mercier, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 253.
- [99] B.S. Girgis, K.A. El Baraway, N.S. Felix, *Thermochim. Acta* 111 (1987) 9.

- [100] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 13-2, Masson, Paris, 1961, p. 1338.
- [101] U. Del Pennino, E. Mazzega, S. Valeri, A. Alietti, M.F. Brigatti, L. Poppi, *J. Colloid Interface Sci.* 84 (1981) 301.
- [102] R. Glaeser, J. Mering, *Proc. Int. Clay Conf. 1975*, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois 60091, U.S.A., 1976, p. 173.
- [103] A. Ruiz-Conde, A. Ruiz-Amil, J.L. Pérez-Rodríguez, P.J. Sanchez-Soto, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1557.
- [104] C.M. Cardile, *Clay Miner.* 22 (1987) 387.
- [105] C.M. Cardile, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 185.
- [106] C.M. Cardile, J.H. Johnston, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 295.
- [107] C.M. Cardile, J.H. Johnston, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 307.
- [108] V. Luca, C.M. Cardile, *Clay Miner.* 24 (1989) 555.
- [109] L. Heller-Kallai, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 476.
- [110] M.T. Carter, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 191.
- [111] J.-M. Zen, C.-W. Lo, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2635.
- [112] J.-M. Zen, S.-H. Jeng, H.-J. Chen, *J. Electroanal. Chem.* 408 (1996) 157.
- [113] J.-M. Zen, S.-H. Jeng, H.-J. Chen, *Anal. Chem.* 68 (1996) 498.
- [114] J.-M. Zen, H.-P. Chen, A.S. Kumar, *Anal. Chim. Acta* 449 (2001) 95.
- [115] J.-M. Zen, A.S. Kumar, *Anal. Chem.* 76 (2004) 205.
- [116] J. Guitton, B. Dongui, R. Mosdale, M. Forestier, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 847.
- [117] O.P. Mehra, M.L. Jackson, *Clays Clay Miner. Proc. Natl. Conf.* 7 (1957) 327.
- [118] P. Komadel, J. Madejova, J.W. Stucki, *Appl. Clay Sci.* 34 (2006) 88.

## **Chapitre V**

**Elaboration de nanocomposite polypyrrole-nontronite pour cathode de batterie au lithium**



## **Chapitre V. Elaboration de nanocomposite polypyrrole- nontronite pour cathode de batterie au lithium**

### **V.1. Etude bibliographique**

#### **V.1.1. Introduction**

La nontronite de synthèse étudiée dans le chapitre IV a montré une haute réactivité électrochimique, en terme de réduction, lorsqu'elle est utilisée en tant que cathode de générateur électrochimique à électrolyte conducteur protonique. Les performances d'une telle cathode sont attrayantes; ceci s'explique par le fait que la nontronite possède une composition chimique riche en fer et une structure lamellaire favorable à l'insertion du proton. Néanmoins, l'énergie spécifique ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) et la puissance spécifique ( $\text{W kg}^{-1}$ ) de la cellule peuvent être améliorées selon deux stratégies:

- (1) La substitution de l'anode à base de zinc par une anode en lithium de potentiel largement négatif et le remplacement de l'électrolyte conducteur protonique par un électrolyte non aqueux de large domaine de stabilité (3 à 4 V). Cette substitution permet de former un générateur électrochimique de force électromotrice supérieure à 3 V, alors qu'elle est inférieure à 1.5 V dans les autres systèmes conventionnels.
- (2) L'amélioration de la conductivité électronique de la nontronite de synthèse. Ceci peut être réalisé par formation de nanocomposites: argile-matériau conducteur électronique tel que le polypyrrole. Cette procédure peut réduire la chute ohmique de la cathode lorsque l'électrode est déchargée avec des densités de courant relativement élevées.

Dans ce chapitre, nous procédons à la contribution à l'amélioration des performances des générateurs électrochimiques à base de nontronite selon ces deux approches. De ce fait, nous allons donner, dans cette partie bibliographique, quelques notions concernant les générateurs au lithium, un polymère conducteur électronique intrinsèques (le polypyrrole) et les nanocomposites hybrides polymères-argiles.

### **V.1.2. Générateurs au lithium**

Récemment, les batteries rechargeables de haute densité d'énergie trouvent une très forte demande en tant que sources d'énergie pour différentes applications de portable, tel que les équipements électroniques portables et les appareils de communication. Les batteries conventionnelles au plomb, nickel-cadmium et nickel-métal hydrure ne peuvent pas répondre aux exigences de telles applications. Le problème principal de ces derniers systèmes réside dans l'énergie et la puissance par unité de masse ou de volume qui sont réduites avec le nombre de cycles de décharge-recharge. Des améliorations notables de ces paramètres peuvent seulement être réalisées par le développement des matériaux d'électrodes non conventionnels, combinant une capacité spécifique élevée avec de fortes vitesses de décharges. Les batteries secondaires de lithium sont les plus prometteuses pour accomplir de tels besoins parce qu'elles offrent une énergie qui peut être trois fois plus importante que celle des systèmes conventionnels, pour la même taille et le même poids [1]. En outre, elles peuvent être employées sans inquiétudes environnementales si les matériaux utilisés dans la conception de ces cellules sont judicieusement choisis.

Depuis la commercialisation de la première batterie au lithium en 1991 [2], le matériau de l'électrode positive utilisé dans les générateurs au lithium à faible puissance reste, jusqu'à nos jours, le  $\text{LiCoO}_2$ . Cependant, ce matériau est l'un des majeurs obstacles pour le développement de ce type de générateurs à cause de son coût élevé et sa capacité limitée. En effet, le coût d'une telle batterie est affecté à 25 % par le coût du cobalt et à 25 % par les organes de sécurité rendus nécessaires par la forte réactivité à haute température de ce composé. Pour des applications à haute puissance, telle que la propulsion dans les véhicules hybrides et électriques, un grand effort doit être fait sur des matériaux alternatifs de cathodes qui devraient être de faible coût, sans risque, non toxiques et de hautes capacités pour rattraper les avancées faites dans le secteur des systèmes à basse puissance. À cet égard, notre recherche se concentrera sur l'étude des minéraux de métaux de transition appropriés à valence mixte, qui sont particulièrement attrayants comme matériaux hôtes d'intercalation du lithium. L'étude impliquera une nouvelle classe des matériaux d'intercalation, à savoir des minéraux argileux de synthèse. Nous avons choisi la nontronite, parmi cette famille argileuse, vu ces caractéristiques structurales et chimiques convenables à cette application envisagée.

### V.1.2.1. Principe de fonctionnement d'un générateur au lithium

Un générateur au lithium est constitué d'une anode (source des ions  $\text{Li}^+$ ), un électrolyte non aqueux conducteur par les ions  $\text{Li}^+$  et un matériau de cathode servant comme matériau hôte d'intercalation, habituellement noté par l'acronyme  $\langle\text{H}\rangle$ , dans lequel les cations  $\text{Li}^+$  sont insérés lors de la décharge et à partir duquel ils sont extraits pendant la recharge. Selon la nature de l'anode, deux types de batteries au lithium peuvent être distinguées: les générateurs "lithium-métal" et les générateurs "lithium-ion". Le fonctionnement d'une batterie "lithium-métal" est basé sur la libération d'un ion  $\text{Li}^+$  de l'électrode métallique qui vient s'insérer dans l'électrode positive (figure V.1a), tandis que dans le cas du "lithium-ion" (figure V.1b), appelé ainsi car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans la batterie, le lithium fait "le va-et-vient" entre les deux composés d'insertion de  $\text{Li}^+$ , contenus dans les électrodes positive et négative, à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.

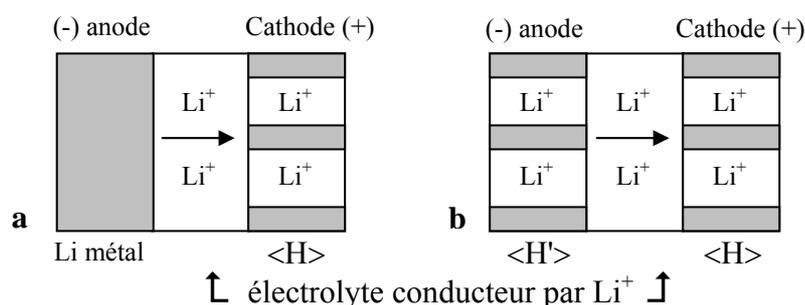


Figure V.1: Principe de fonctionnement en décharge des générateurs au lithium: "lithium-métal" (a) et "lithium-ion" (b).

### V.1.2.2. Electrode négative

Le lithium métallique pur était le premier matériau d'anode utilisé dans les générateurs au lithium. Ces systèmes (lithium-métal) utilisent comme électrode positive un matériau d'intercalation tel que des oxydes mixtes des éléments de transition. Le matériau anodique de ces générateurs est attractif; en effet, le lithium présente deux caractéristiques essentielles qui en font un matériau de premier choix:

- Une masse atomique qui est la plus faible de tous les métaux ( $M = 7 \text{ g mol}^{-1}$ ), fournissant une haute capacité spécifique ( $3.86 \text{ Ah g}^{-1}$ ).

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

- Un potentiel thermodynamique standard très négatif (-3.045 V/ENH), donnant une différence de potentiel (ddp) de l'ordre de 4 V lorsqu'il est associé à une cathode constituée d'un matériau d'intercalation.

Néanmoins, quelques problèmes apparaissent lorsque le lithium métallique est utilisé en tant qu'anode. Ceci est dû à la haute réactivité du lithium vis-à-vis de l'oxygène provoquant une passivation non contrôlée et la formation des couches superficielles nuisibles à l'interface anode/électrolyte. Ainsi, un autre problème apparaît également, il s'agit du développement des dendrites lors de la recharge du générateur, ce qui limite sa cyclabilité et court-circuite les électrodes [3].

Un effort considérable a été consacré au développement des générateurs au lithium qui peuvent réunir: une haute énergie spécifique, une longue durée de vie et une fiabilité de cyclage. L'approche la plus réussie consiste à l'utilisation de matériaux d'insertion de lithium, de potentiel négatif, en tant qu'anode. Ce type de générateurs qui emploie deux matériaux spongieux comme électrodes, dans lesquelles les ions  $\text{Li}^+$  font la navette d'un composé d'intercalation à l'autre, est généralement connu sous le nom de batterie "lithium-ion". Dans la première génération des générateurs lithium-ion, les matériaux carbonés (carbone peu cristallisé et graphite) ont été utilisés comme électrode négative. Ils ont prouvé d'excellentes propriétés en termes de profil de la tension et de réversibilité pour l'intercalation du lithium. Cependant, ces carbones, ayant de bonnes propriétés électrochimiques, sont trop chers. En conséquence, un grand effort est consacré pour améliorer les propriétés des carbones à coût réduit. Toutefois, un travail considérable reste à accomplir sur ce processus de préparation de carbone. L'énergie et la puissance spécifiques des générateurs lithium-ion sont largement inférieures à celle des générateurs lithium-métal à cause de la tension réduite des cellules et la masse supplémentaire du carbone dans l'électrode négative. La réaction d'insertion du lithium dans l'électrode négative de carbone peut être écrite sous la forme:



Le matériau d'intercalation spinel de faible tension  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est également utilisé comme matériau d'électrode négative. Ce matériau présente une tension de fonctionnement plutôt élevée ( $\sim 1.5 \text{ V/Li}$ ), mais quand il est combiné avec une

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

électrode positive de 4 V, il est possible d'avoir une cellule de 2.5 V de ddp, c'est-à-dire, approximativement deux fois celle des batteries Ni/Cd ou Ni/MH.

### **V.1.2.3. Electrolyte**

Dans les premières cellules de lithium, plusieurs solvants organiques liquides ont été utilisés. Ces électrolytes doivent réunir un certain nombre de facteurs physiques tels que: une compatibilité avec les électrodes, une conductivité ionique élevée et une large fenêtre de stabilité électrochimique. Ils sont formés principalement d'esters cycliques ou linéaires et d'éthers cycliques qui solubilisent les sels de lithium. Les performances optimales ont été obtenues avec des solutions de 1-2 M  $\text{LiPF}_6$  dans un solvant mixte de carbonate d'éthylène et de carbonate diméthylque, qui conviennent jusqu'à des tensions de 4.8 V entre -20 et 55°C.

Cependant, les électrolytes liquides utilisés dans les générateurs lithium-ion sont constitués d'un sel de lithium dissout dans un solvant non aqueux aprotique ( $\text{LiC}_6$  est très instable en présence d'ions  $\text{H}^+$  ou de molécules contenant des atomes d'hydrogène labiles) et dipolaire pour favoriser une bonne dissolution du sel de lithium. La conductivité ionique de ces électrolytes est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  à la température ambiante.

Les électrolytes polymères solides ont des conductivités plus faibles, comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante. Ils sont constitués d'un polymère, tel que le poly(oxyéthylène) (POE) dans lequel un sel de lithium  $\text{LiX}$  est dissous. La conduction de l'électrolyte POE- $\text{LiX}$  est principalement assurée par la phase amorphe de celui-ci, sa phase cristalline étant très faiblement conductrice. Les batteries au lithium utilisant ce type d'électrolyte doivent donc fonctionner au dessus de 70°C, température en dessous de laquelle le POE a tendance à cristalliser. Ces électrolytes solides présentent l'avantage d'être conditionnés sous forme de films très minces dans des boîtiers non-rigides contrairement aux électrolytes liquides, ce qui les rend notamment attractifs pour des applications spécifiques (dans les cartes à puce par exemple). De plus, ces électrolytes solides minimisent les risques de fuite et les dégagements gazeux.

### **V.1.2.4. Electrode positive**

Les performances d'un générateur au lithium et particulièrement l'énergie et la puissance spécifiques dépendent étroitement de la nature du matériau de la cathode et sa préparation. Un matériau d'électrode positive, pour générateurs au lithium, doit répondre idéalement aux critères suivants:

- Une structure cristallographique convenable permettant une grande diffusivité des ions  $\text{Li}^+$ , particulièrement à des taux de décharge élevés, et possédant une grande concentration en sites d'insertion.
- Une bonne conductivité électronique pour réduire la chute ohmique de tension aux fortes densités de courant de décharge.
- Un haut potentiel de réduction (insertion de  $\text{Li}^+$ ) pour obtenir une énergie et une puissance élevées.
- Une réversibilité de la réaction d'insertion du lithium (modification très légère de la structure).
- Une stabilité structurale et chimique lors de l'insertion-désinsertion du lithium et en contact avec l'électrolyte.
- Un faible poids pour atteindre de hautes performances spécifiques.
- Non-toxicité.
- Un faible coût et une facilité de manipulation.
- Une haute capacité volumique et massique.

Les matériaux d'électrodes positives, composés amorphes ou cristallins, sont des matériaux d'intercalation de  $\text{Li}^+$ . De nombreuses études ont été menées sur des composés tels que:  $\text{TiS}_2$  [4-6],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [7-11]  $\text{V}_3\text{O}_8$  [12,13],  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [9,10,14]  $\text{LiMO}_2$  avec M: Mn, Cr, Co et Ni [15,16] et récemment  $\text{LiFePO}_4$  [17-31]. Ce dernier matériau est caractérisé par une capacité élevée, une bonne stabilité thermique et une faible hygroscopicité. Cependant, il présente une faible conductivité électronique intrinsèque et une cinétique de diffusion de  $\text{Li}^+$  à travers la structure lente. Ceci rend difficile à atteindre réversiblement la totalité de la capacité théorique des générateurs à base de ces matériaux sauf sous très faibles densités de courant. Ces composés de fer ont en outre l'avantage d'être non-toxiques et non-coûteux. C'est dans ce cadre que se situe

notre travail, qui vise la recherche d'un matériau de cathode, pour générateurs au lithium, contenant du fer et l'amélioration de sa conductivité électronique.

### **V.1.3. Polymères conducteurs**

Les polymères conducteurs constituent une classe particulière de macromolécules comportant une multitude de représentants (naturels ou synthétiques, organiques ou minéraux) qui se distinguent par des propriétés variées et modulables bien qu'ils partagent un ensemble de points communs.

Les polymères étaient très utilisés en raison de leur comportement d'isolant électrique. Mais Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [32,33] ont montré que le polyacétylène (PA) dopé possède une conductivité électrique proche de celle des métaux. Depuis, de nombreux polymères conducteurs intrinsèques ont été synthétisés et étudiés à savoir le polypyrrole [34,35], le polyparphénylène [36], le polythiophène [37-41], le polyaniline [42,43].

#### **V.1.3.1. Le polypyrrole**

Le polypyrrole (PPy) est un polymère conducteur obtenu par polymérisation chimique ou électrochimique du pyrrole; un hétérocycle à quatre carbones et un azote ( $C_4H_5N$ ). Le polypyrrole se caractérise par une structure  $\pi$ -conjuguée, un dopage de type p, une remarquable stabilité à l'air, une résistance thermique (jusqu'à ca. 250°C) et mécanique convenable, une grande simplicité de préparation et des propriétés électrochimiques intéressantes [44,45]. Ces qualités ont fait du PPy un modèle d'étude fondamentale et suscité un intérêt croissant dans la recherche appliquée.

#### **V.1.3.2. Synthèse du polypyrrole**

##### **V.1.3.2.1. Mécanisme de polymérisation**

La synthèse du PPy est possible aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Quelle que soit la méthode d'obtention du PPy, la polymérisation a lieu en trois étapes récurrentes (figure V.2) [46,47]. La première consiste à former des radicaux cations par oxydation du pyrrole (par un oxydant chimique ou à l'anode). Lors de la seconde étape, cinétiquement déterminante, deux radicaux cations s'associent (couplage oxydant) pour former un dimère qui subit au cours de la troisième étape une réaromatisation par départ de deux protons. Ensuite le dimère, puis le trimère (dont les potentiels d'oxydation sont inférieurs à celui du monomère) s'oxydent pour se coupler

avec un radical cation. Ainsi la chaîne s'allonge pour former un polymère qui précipite en solution (voie chimique) ou à la surface de l'anode (voie électrochimique).

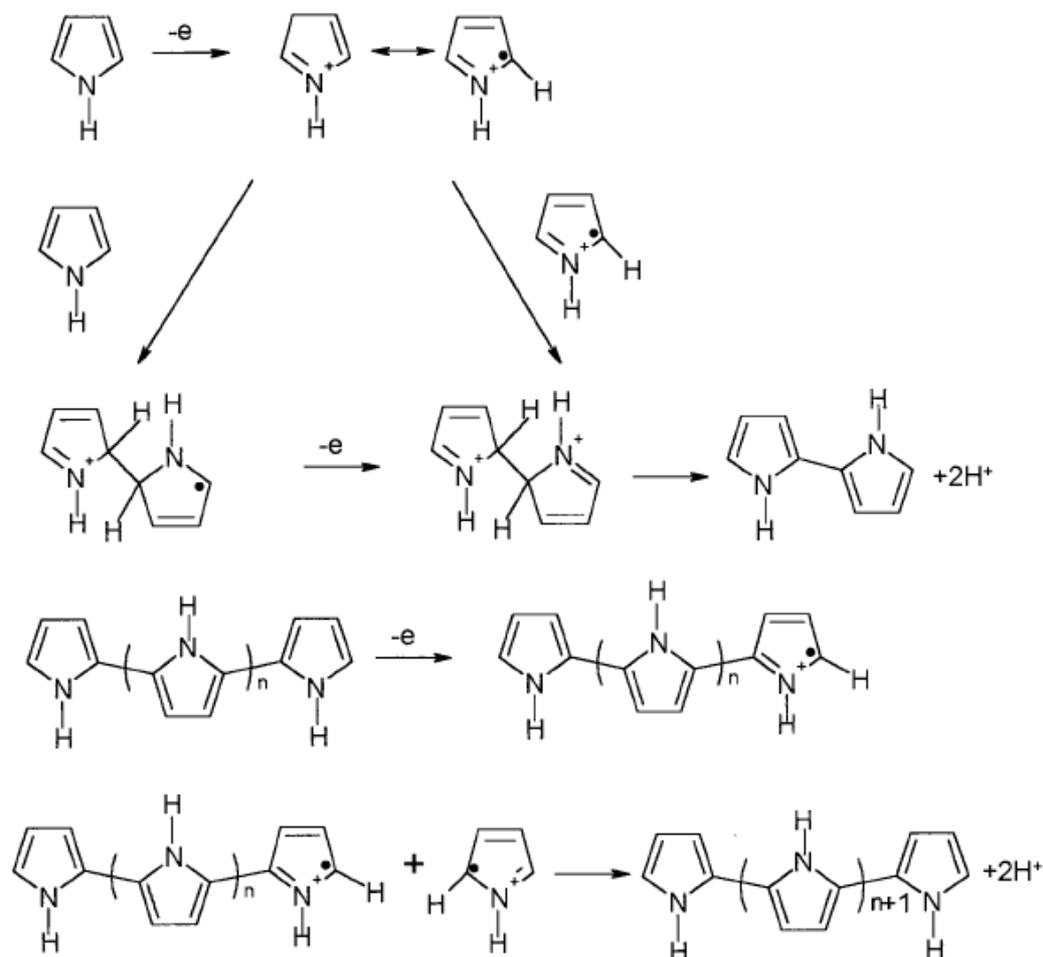


Figure V.2: Les étapes du mécanisme réactionnel de la polymérisation du pyrrole.

### V.1.3.2.2. Synthèse chimique

La voie de synthèse chimique permet la préparation du polymère en grande quantité. La polymérisation chimique du pyrrole peut être effectuée dans différents solvants (eau, acétonitrile, alcools, benzène, chloroforme) par action d'un oxydant tel que: le persulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) [48] ou des sels de métaux de transitions ( $Fe^{3+}$  surtout) [49]. Cependant, les propriétés électriques et structurales du polymère synthétisé dépendent des conditions opératoires.

### **V.1.3.2.3. Synthèse électrochimique**

L'électropolymérisation nécessite: une anode, une cathode, éventuellement une électrode de référence (pour les dépôts potentiostatiques), un solvant et un électrolyte support. Tous ces éléments peuvent influencer, de manière plus ou moins importante, sur la qualité du film de PPy obtenu. L'anode doit être stable dans le domaine de potentiel de l'électrooxydation du pyrrole (1.2 V/ECS). Elle doit être constituée de métaux nobles (Pt, Au), de carbone vitreux ou de verres conducteurs [45]. Cependant, il est possible également, dans certaines conditions, de déposer le PPy sur des métaux oxydables (fer, zinc) [50,51]. D'autre part, les solvants aprotiques se révèlent les meilleurs candidats pour préparer électrochimiquement le PPy [45]. Parmi ceux-ci, l'acétonitrile est probablement le solvant le plus utilisé et dans lequel les meilleurs films sont obtenus [52].

### **V.1.4. Nanocomposites argile-polymères**

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années au niveau de la recherche fondamentale, la recherche appliquée ou dans le transfert des technologies. Ainsi, ils ont su mobiliser un nombre toujours croissant de scientifiques et ingénieurs. Parmi les nanomatériaux, les nanocomposites font aussi figures de pionniers: au-delà des verres ou du noir de carbone, ils ont su se trouver aujourd'hui des niches de plus en plus nombreuses, essentiellement encore comme matériaux à propriétés structurales.

#### **V.1.4.1. Définitions**

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. Pour le terme nanocomposite, il existe de nombreuses définitions mais une caractéristique reste cependant commune: la taille nanométrique du renfort dans la matrice et les domaines polyphasiques (au moins biphasique) qui constituent le composite. Une définition peut être ainsi donnée; le terme "nanocomposite" décrit un matériau biphasé où une des phases est dispersée dans l'autre à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m). Ce terme est couramment utilisé dans deux domaines de science des matériaux différents: les céramiques et les polymères.

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser uniquement aux nanocomposites basés sur des polymères et des phyllosilicates. Le terme générique des phyllosilicates se rapporte aux argiles naturelles mais également aux silicates lamellaires de synthèse. Notons que parmi ces silicates, les phyllosilicate 2:1 et en particulier la montmorillonite, sont les plus utilisés dans l'élaboration des nanocomposites [53].

Les composites à base de polymères et de phyllosilicates peuvent être divisés en trois types distincts schématisés sur la figure V.3:

- 1- Les composites conventionnels où le polymère n'est pas intercalé dans les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.
- 2- Les nanocomposites intercalés qui consistent à une insertion régulière du polymère entre les feuillets de silicate. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymère et minéral inorganique.
- 3- Les nanocomposites exfoliés: ce sont des structures délaminées où des feuillets de silice de 1 nm d'épaisseur sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

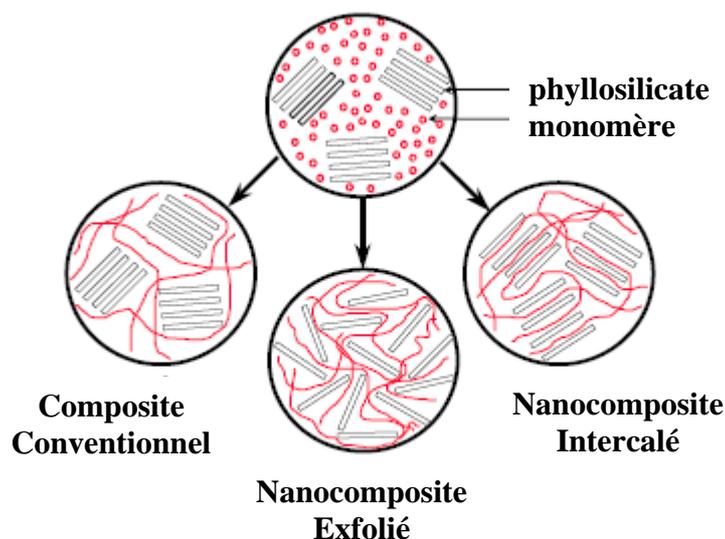


Figure V.3: Les trois structures idéalisées des composites polymères-phyllosilicates.

### **V.1.4.2. Elaboration des nanocomposites**

Quatre méthodes d'élaboration de nanocomposites polymère-silicate lamellaire sont décrites dans la littérature: la polymérisation in situ, le mélange en solution, l'intercalation à l'état fondue et la formation in situ.

#### **V.1.4.2.1. Polymérisation in situ**

La polymérisation in situ est la première méthode qui a été utilisée pour synthétiser les nanocomposites polymère-argile [54]. La première étape consiste à un gonflement de l'argile, généralement organophile, dans le monomère. Cette étape exige une durée relativement longue qui dépend de la polarité des molécules du monomère, du traitement de surface de l'argile et de la température de gonflement. La clé est de contrôler la polymérisation se produisant entre les feuillets (polymérisation intergaleries). La force d'entraînement de la méthode de polymérisation in situ est liée à la polarité des molécules du monomère et est la suivante. Durant la phase de gonflement, la haute énergie de surface de l'argile attire les molécules polaires du monomère de sorte qu'elles diffusent entre les feuillets de l'argile. Quand un certain équilibre est atteint, la diffusion est arrêtée et l'argile est gonflée dans le monomère [55]. Ensuite, le monomère réagit et la polymérisation est réalisée essentiellement entre les feuillets de l'argile.

#### **V.1.4.2.2. Mélange en solution**

Les solvants polaires peuvent être utilisés pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile. La stratégie est similaire à celle utilisée dans l'approche de la polymérisation in situ. D'abord, l'argile est gonflée en la dispersant dans un solvant polaire. Puis, le polymère, dissout dans le solvant, est ajouté à la suspension et s'intercale entre les feuillets de l'argile. La dernière étape consiste à l'évaporation du solvant qui est effectuée habituellement sous vide. Les nanocomposites basés sur des argiles hydrophiles peuvent être aussi synthétisés en utilisant cette approche. Dans ce cas particulier, le solvant polaire est l'eau. Le polymère doit être soit soluble dans l'eau comme par exemple le poly(oxyéthylène) [56], le poly(alcool vinylique) [57,58] ou synthétisé par polymérisation d'émulsion comme il a été rapporté pour le polyméthylméthacrylate [59] et l'époxyde [60]. La force d'entraînement pour l'intercalation du polymère est l'entropie gagnée par la désorption des molécules du

solvant, qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle des chaînes de polymère intercalées [61].

### **V.1.4.2.3. Intercalation en fondu**

Le processus de l'intercalation à l'état fondu a été rapporté pour la première fois par Vaia et al. [62] en 1993. Le principe de cette stratégie est de mélanger l'argile et le polymère (thermoplastique) à l'état fondu avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'auto-diffusion.

### **V.1.4.2.4. Formation in situ**

La formation in situ de feuillets de silicate est une approche relativement récente proposée par Carrado et al. [63]. Ces auteurs ont utilisé une cristallisation hydrothermale in situ de feuillets de silicates dans un gel aqueux de polymère.

### **V.1.4.3. Nanocomposites à base de polymères conducteurs**

Parmi les nanocomposites hybrides organique-inorganiques, ceux incorporant des polymères électroactifs, tel que le polypyrrole, dans divers solides lamellaires, incluant des smectites [64] et  $V_2O_5$  [65] ont été étudiés à cause de leurs propriétés électriques pour différentes applications dans le domaine de l'électrochimie [66, 67].

Le pyrrole, ainsi que l'aniline et les autres bases nitrogénées, montre une capacité d'intercaler les smectites en donnant fréquemment des espèces protonées dû au caractère acide de l'espace interlamellaire du phyllosilicate [68]. Certains de ces systèmes contiennent des centres redox dans le solide hôte qui peut induire l'oxydation et la polymérisation, par la suite, des molécules adsorbées. Par exemple, la présence des ions de métaux de transition, comme cations compensateurs, provoque la polymérisation immédiate du pyrrole adsorbé dans la montmorillonite- $Cu^{2+}$  qui s'accompagne de la réduction des cations interfoliaires [69]. Les propriétés remarquables de ces nanocomposites polymère-argile ont favorisé plus d'études explorant autres systèmes et autres approches de synthèse [70-73].

## **V.2. Protocole expérimental**

### **V.2.1. Synthèse du nanocomposite polypyrrole-nontronite**

Le phyllosilicate utilisé dans l'élaboration du nanocomposite est une nontronite synthétisée selon la procédure décrite dans le chapitre IV (section IV.2.1) et subie le traitement post-synthèse. Le but principal de la préparation de ces nanocomposites est l'amélioration de la conductivité électronique et les performances électrochimique de la nontronite.

Dans une première approche, nous avons entamé la préparation de nanocomposites de nontronite de synthèse intercalée par du carbone. Ceci devrait être obtenu par l'intercalation d'un polymère entre les feuillets de la nontronite puis la carbonisation du polymère, sous un gaz inerte à température allant jusqu'à 700°C. Nous avons utilisé deux polymères: le poly(alcool vinylique) (PVA) et le poly(alcool furfurylique) (PFA). Le premier a été intercalé selon la méthode utilisant un mélange argile polymère en solution aqueuse (section: V.4.2.2), alors que le second a été intercalé entre les feuillets de la nontronite suivant une polymérisation in situ, en solution aqueuse aussi (0.44 g de PFA et 1 g de nontronite-Na dans 30 ml H<sub>2</sub>O), sous azote à 80°C pendant 18 h puis à 150°C pendant 6 h. Cette polymérisation est catalysée par les sites acides présents dans la structure du minéral argileux.

Les deux nanocomposites, ainsi formés, sont carbonisés sous azote à différentes températures. Habituellement, les produits carbonisés à des températures de l'ordre de 700°C présentent une conductivité électrique qui peut atteindre des valeurs de l'ordre du Siemens par centimètre. Bien que l'élaboration de ces nanocomposite est menée à bien, le traitement thermique du système polymère-nontronite provoque malheureusement la réduction des ions Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> puis en Fe lorsque la température dépasse 500°C. Au dessous de ce seuil, le coke obtenu entre les feuillets de l'argile n'est pas conducteur.

Dans la deuxième approche, nous avons essayé d'élaborer un nanocomposite par intercalation d'un polymère conducteur intrinsèque entre les feuillets de la nontronite de synthèse. Notre choix est porté sur le polypyrrole du fait de sa structure  $\pi$ -conjuguée favorable à une conductivité électronique élevée, sa remarquable stabilité à l'air qui facilite sa manipulation, sa résistance thermique convenable, la simplicité de préparation de nanocomposites à base de polypyrrole et ses propriétés électrochimiques intéressantes [44,45].

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

Un nanocomposite polypyrrole-nontronite a été préparé par la méthode de polymérisation in situ. Typiquement, 1.5 g de la nontronite-Na de synthèse (qui a subit le traitement post-synthèse d'échange ionique et de dissolution d'éventuelles impuretés résiduelles d'oxydes de fer non structural) est dispersée, sous agitation, dans 30 ml du solvant: l'eau ou l'acétonitrile (Fluka). Le solvant choisi doit assurer une pénétration entre les feuillets de l'argile et une grande solvatation des ions interlamellaires [74]. A cet suspension on ajoute 1.5 g de pyrrole (Fluka) fraîchement distillé. L'ensemble est agité pendant 72 h à température ambiante sous azote. Après filtration et lavage à l'eau distillée (ou l'acétonitrile puis à l'eau distillée quand le solvant utilisé est l'acétonitrile), le produit est dispersé dans une solution H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5%) afin de réoxyder le fer structural réduit au cours de la polymérisation pendant deux heures. Le produit oxydé est lavé à l'eau puis séché à 250°C pendant 2h avec une montée de température de l'ambient (20°C) jusqu'à 250°C en 1 h. La poudre du produit obtenu (nanocomposite polypyrrole-nontronite) est mise dans des flacons non hermétiques avant d'être caractérisée par différentes techniques puis utilisée dans les générateurs électrochimiques.

### **V.2.2. Caractérisation**

La caractérisation des nanocomposites nontronite-polypyrrole a été effectuée par différentes techniques. La DRX et l'ATG-ATD ont été effectuées en utilisant les mêmes appareils et dans les mêmes conditions opératoires précisées dans les paragraphes du chapitre IV (sections IV.2.2 et IV.2.3). Le reste des techniques utilisées dans ce chapitre est précisé dans les paragraphes suivants.

### **V.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les micrographes sont obtenus à l'aide d'un microscope Philips XL30. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre de l'échantillon sur une pastille recouverte d'une couche fine de graphite dont la surface est adhésive. Les échantillons sont ensuite métallisés, sous vide, par pulvérisation cathodique d'une couche de 100 à 200 Å d'or.

### **V.2.4. Spectroscopie IR à Transformée de Fourier**

L'analyse par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée avec un spectromètre FTIR Shimadzu 4000 selon la technique des pastilles pressées de KBr.

### **V.2.5. Réalisation des cellules électrochimiques**

Les études électrochimiques sur la nontronite et les nanocomposites polypyrrole-nontronite ont été réalisées sur des électrodes composites constituées de 70% (pourcentage volumique) du matériau d'insertion (nontronite de synthèse ou nanocomposite polypyrrole-nontronite), de 22% de noir de carbone (Alfa Aesar), afin d'assurer une bonne conductivité, et de 8% de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF, Fluka), un agent liant servant à assurer une bonne tenue mécanique de la pastille. La masse cathodique a été pressée sous 9 tonnes  $\text{cm}^{-2}$ , pendant 15 min, dans un moule cylindrique en acier inoxydable. Préalablement à leur mise en boîte-à-gants, les électrodes sont séchées sous vide, dans un mini-four, pendant 1 h dont 30 min à 100 °C. L'électrolyte est constitué de 1 M  $\text{LiPF}_6$  dissous dans du carbonate d'éthylène et carbonate de méthylène. L'électrode négative est un disque de lithium métallique pur séparé de la cathode par un séparateur en microfibrilles de verre. Pour évaluer l'évolution de la tension de la cathode, indépendamment de l'anode, une troisième électrode, servant d'électrode de référence, a été utilisée. Elle consiste en une feuille de lithium séparée des deux autres électrodes par deux séparateurs. Dans le cas des cellules à deux électrodes, l'électrode négative sert également d'électrode de référence.

L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique à balayage, chronopotentiométrie et spectroscopie d'impédance a été réalisée à l'aide d'un appareil Autolab PGSTAT30 avec module FRA (Frequency Response Analyzer). Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées entre  $10^5$  et  $10^{-3}$  Hz.

### V.3. Résultats et discussion

Le produit élaboré (nanocomposite) se caractérise par une couleur brune et des grains de faibles dimensions comparées à celles de la matrice de départ.

#### V.3.1. Diffraction des rayons X

La méthode de base et la plus adaptée pour caractériser les nanocomposites polymère-argile est la diffraction des rayons X car elle représente un bon moyen d'évaluer l'espace entre les feuillets de l'argile. La préparation des échantillons est simple et les analyses peuvent être effectuées en quelques heures seulement.

La figure V.4 montre le diagramme de la poudre du nanocomposite polypyrrole-nontronite comparé à celui de la nontronite de synthèse ne contenant pas le polymère, mais déshydratée dans les mêmes conditions à 250°C.

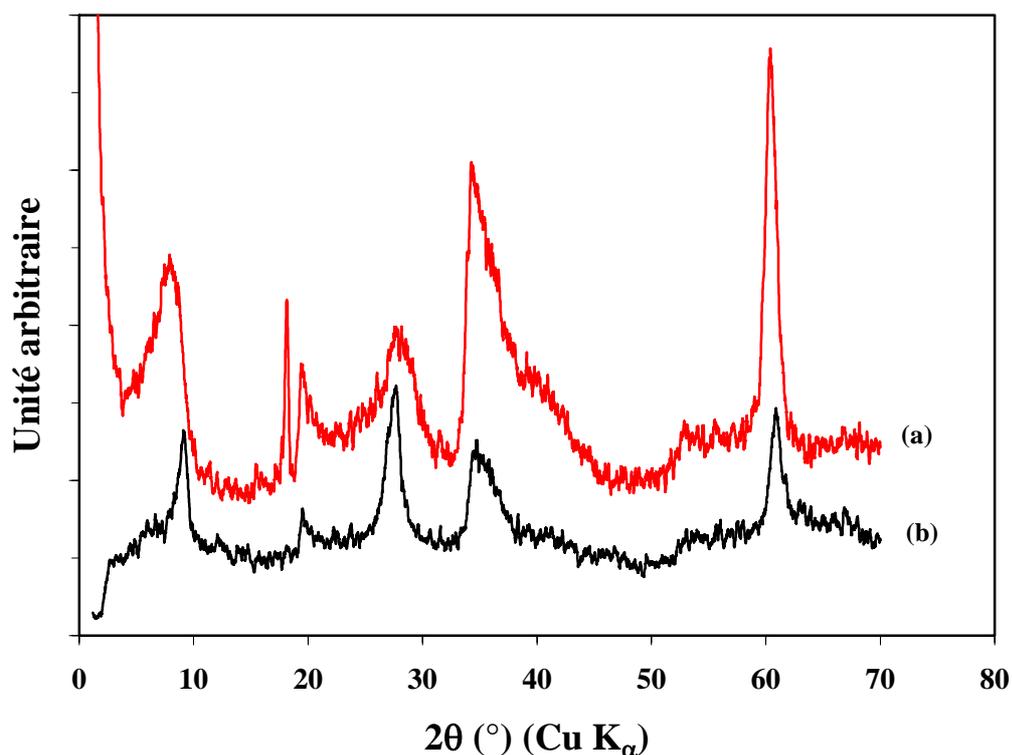
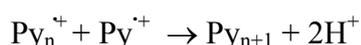
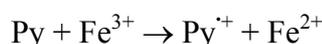


Figure V.4: Diagrammes de DRX des échantillons de nontronite intercalée par du polypyrrole (a) et une nontronite-Na déshydratée (250°C) ne contenant pas du polypyrrole.

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

Le diagramme relatif à la nontronite est typiquement caractéristique d'un phyllosilicate 2:1 complètement déshydraté montrant, en particulier, la raie (001) qui se situe à 0.98 nm. Cependant, celui du composite polypyrrole-nontronite présente les mêmes raies caractéristiques avec un déplacement des raies (00*l*) vers des valeurs de  $2\theta$  plus faibles, c'est-à-dire vers des distances  $d_{00l}$  plus élevées. Notons ici l'absence totale de toute autre phase sur le diagramme, suite à ce processus d'intercalation, en particulier aucune raie relative à la présence d'une phase polymérique (polypyrrole) n'est observée. Ainsi, ce composite, contenant le polymère et calciné à 250°C, est caractérisé par un espacement basale  $d_{001}$  de 1.20 nm. Ceci indique l'existence, dans l'espace interlamellaire, d'une couche de polypyrrole de 0.3 nm d'épaisseur. Ces résultats montrent que la réaction de polymérisation a été effectuée principalement dans l'espace interlamellaire de la nontronite. L'examen de cristallinité de la nontronite intercalée par le polypyrrole, comparée à celle de la nontronite non intercalée, montre que le polymère formé entre les feuillets n'est pas réparti d'une façon régulière entre tous les feuillets de l'argile.

Cette polymérisation oxydative a lieu par transfert d'électrons suite à la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  structuraux de la nontronite, conformément au mécanisme de la figure V.2, selon les réactions suivantes:



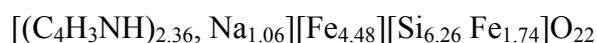
où Py désigne le pyrrole (monomère). Ceci signifie que la polymérisation d'une mole de monomère de pyrrole exige deux moles de fer ferrique. Etant donné que la formule structurale de la nontronite utilisée est:  $\text{Na}_{1.06}[\text{Fe}^{3+}_{3.72} \text{Fe}^{2+}_{0.76}][\text{Si}_{6.26} \text{Fe}^{3+}_{1.74}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ .

(ch. section IV.3.2), si la réaction de polymérisation utilise tout le fer ferrique structural ( $5.46 \text{Fe}^{3+}$  par maille élémentaire), donc 2.73 molécules du monomère réagissent au maximum par maille élémentaire de nontronite. Le déficit de charge des feuillets de la nontronite, suite à cette réduction du fer structural, est compensé par  $\text{H}^+$  libérés du pyrrole au cours de la polymérisation. Ces ions peuvent être substitués par  $\text{Li}^+$  de la solution ( $\text{LiClO}_4$  dans l'acétonitrile). Cependant, la quantité réelle du polymère incorporé dans la nontronite, lors du processus de polymérisation, doit être déterminée expérimentalement. L'analyse thermique, sous air, est une technique bien adaptée à ce type de caractérisation.

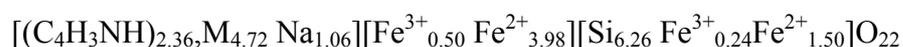
### V.3.2. Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrie effectuée simultanément avec l'analyse thermique différentielle du nanocomposite polypyrrole-nontronite permet l'évaluation de la quantité de polymère incorporée dans l'argile. A partir des diagrammes relatifs au nanocomposite (figure V.5) on peut distinguer trois pertes de masses: la première est endothermique par contre les deux autres sont exothermiques.

La première perte, autour de 100°C, estimée à 4.96%, correspond certainement à la déshydratation de l'échantillon réhydraté par adsorption de l'eau sur la surface externe des particules. Les deux autres phénomènes exothermiques (un vers 300°C et l'autre vers 500°C) correspondent vraisemblablement à la combustion du polypyrrole en plusieurs étapes. La perte de masse de ces deux phénomènes ensemble, évaluée à 14.1%, donne la quantité totale de polypyrrole incorporé dans la nontronite. Rapportons ces résultats à la masse d'une maille de nontronite déshydroxylée, chaque mole de maille unitaire de nontronite accueille 156.3 g de polymère. Connaissons la masse molaire du pyrrole, donc 2.36 molécules de monomère réagissent dans l'espace interne d'une maille unitaire de nontronite. Cette dernière valeur est légèrement au dessous de la valeur maximale (2.73) déterminée par calcul (voir section V.3.1) à partir de la formule structurale et le mécanisme de polymérisation. Ceci montre qu'une grande quantité (86.5%) du fer ferrique structural participe dans le processus de polymérisation oxydative. Ainsi, la grande réactivité redox du fer structural de la nontronite est prouvée. La formule du nanocomposite peut être écrite donc, si le fer ferrique a la même réactivité en sites tétraédriques et octaédriques, sous la forme:



Etant donné que le taux de réduction de  $Fe^{3+}$ , lors de la polymérisation oxydative du pyrrole, est très proche de celui obtenu par décharge galvanostatique, lorsque la nontronite est utilisée en tant que cathode d'un générateur électrochimique protonique (ch. IV.3.6), nous pouvons admettre le même modèle structural du matériau réduit. C'est-à-dire, les protons libérés lors de la polymérisation ou leurs substituant  $Li^+$  compensent la charge négative des feuillets en occupant l'espace interfoliaire et les cavités inoccupées formées par migration des ions  $Fe^{2+}$  de leurs sites cis d'origine vers les sites trans voisins. Ainsi la formule structurale devient:



avec M désigne H ou Li.

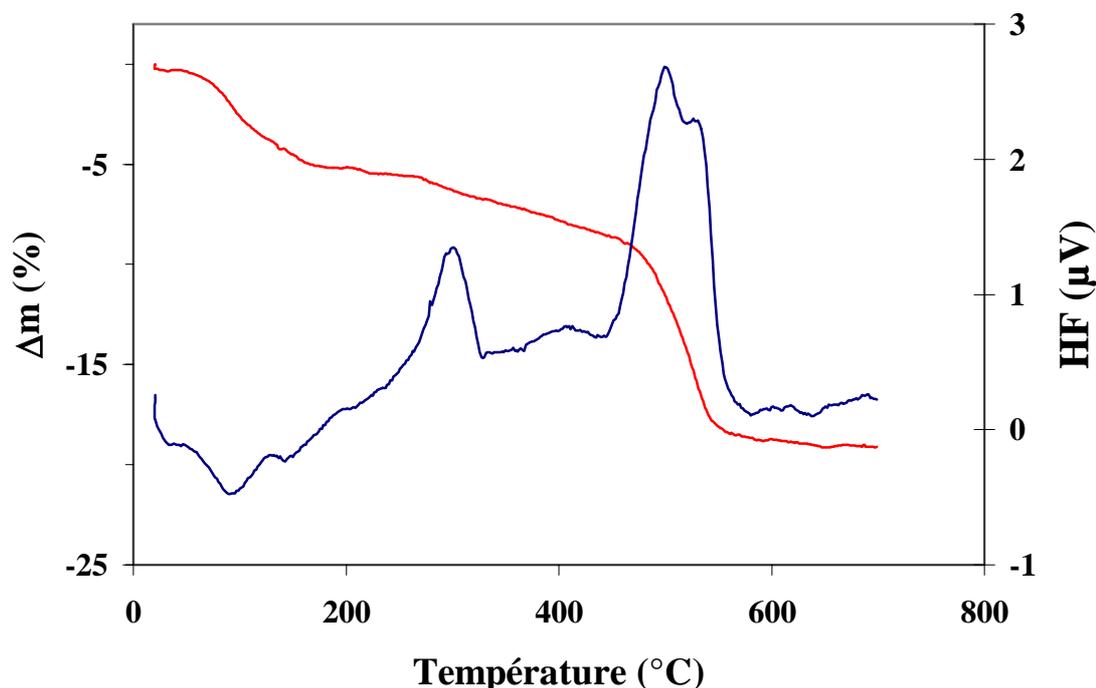


Figure V.5: Diagrammes de l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle du nanocomposite polypyrrole-nontronite; vitesse de chauffe:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### V.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation des échantillons de la poudre du nanocomposite polypyrrole-nontronite de synthèse au microscope électronique à balayage permet la détermination de la taille et de la morphologie des cristallites. La micrographie de la figure V.6a montre une morphologie typique des argiles. Sur la figure V.6b, la morphologie de l'échantillon contenant le polypyrrole est proche de celle des argiles. Résultat n'est pas étonnant puisque le polypyrrole est essentiellement intercalé entre les feuillets de l'argile. Cependant le processus de polymérisation et de la réoxydation de la nontronite rend la poudre de cette dernière plus facile à broyer et certainement plus fine. Ces différences peuvent être à l'origine de la différence observée sur les morphologies du produit de départ et de celui obtenu après la polymérisation.

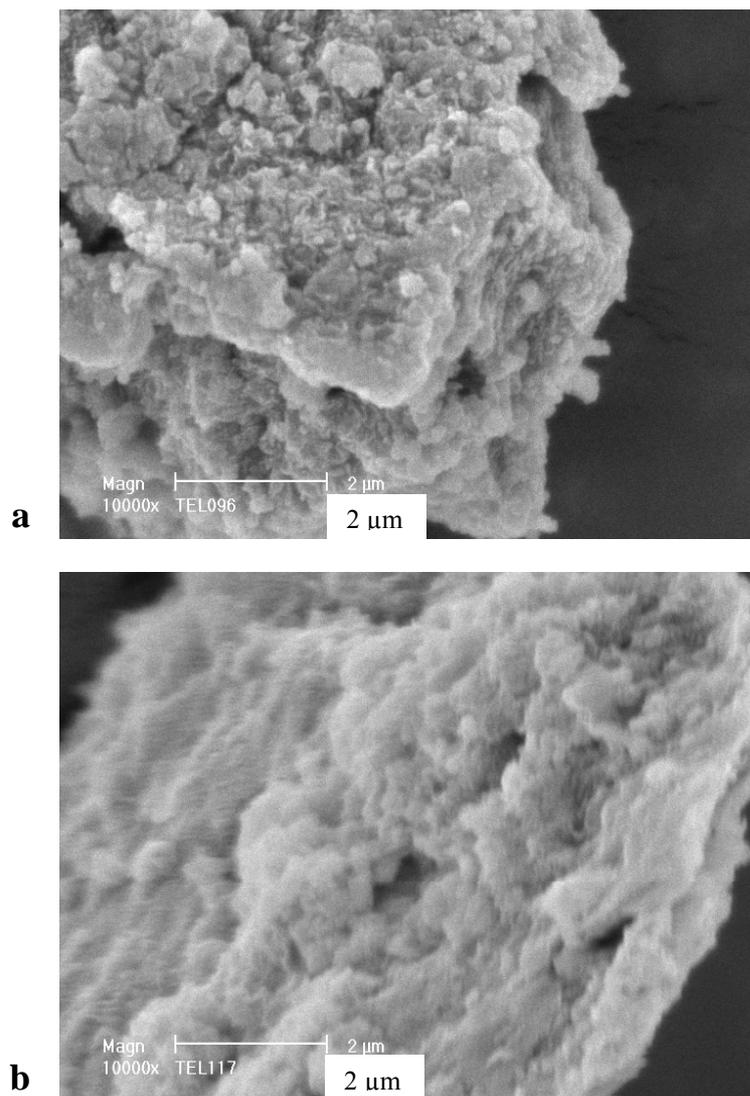


Figure V. 6: Micrographies MEB de deux échantillons: la nontronite-Na de synthèse (a) et le nanocomposite polypyrrole-nontronite (b).

#### **V.2.4. Spectroscopie IR à Transformée de Fourier**

L'analyse du nanocomposite par FTIR (figure V.7) a montré, en plus des bandes caractéristiques de la nontronite, quelques bandes caractéristiques du polypyrrole. Cependant, seulement celles qui apparaissent entre  $1400$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  sont visibles [75].

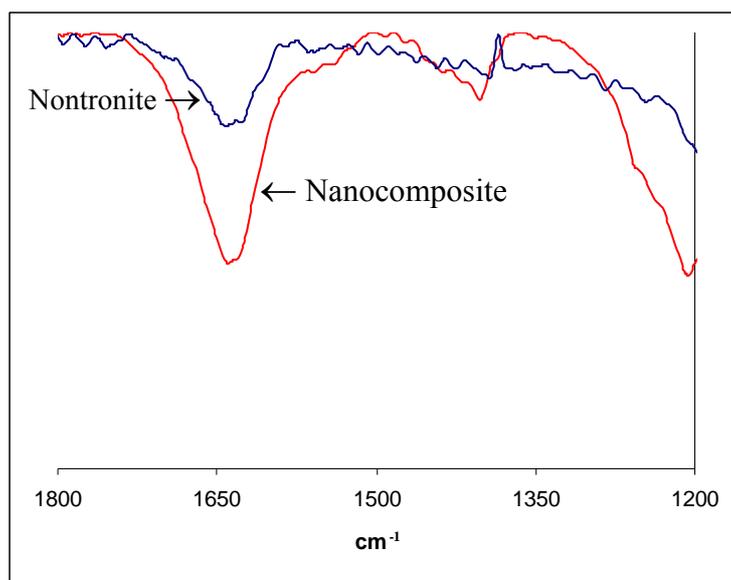


Figure V. 7: Spectre IR du nanocomposite polypyrrole-nontronite comparé à celui de la nontronite.

### V.2.5. Caractérisation électrochimique

Dans un premier temps, nous avons étudié des générateurs au lithium dont la cathode était en nontronite de synthèse (cellule A) ensuite, la nontronite a été remplacée par une quantité équivalente du nanocomposite polypyrrole-nontronite (cellule B). L'anode (lithium métallique) et l'électrolyte organique (carbonate d'éthylène – carbonate de méthylène -  $\text{LiPF}_6$  1M) sont les mêmes pour les deux types de générateurs. Ces deux cellules présentent une force électromotrice de 3.3 V. Cette valeur est stable et reproductible à  $\pm 0.05\text{V}$ .

Les tests électrochimiques de base consistent en l'enregistrement des courbes courant-tension (voltammogrammes), dans lesquelles la tension est balayée avec une vitesse constante entre 2 tensions limites. Puis, un spectre d'impédance est tracé sur cette cellule. Enfin, des cycles décharge-charge sont effectués pour étudier l'évolution de la tension, la cyclabilité et la capacité des cellules.

### **V.2.5.1. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel**

La méthode voltampérométrique cyclique, à balayage linéaire en potentiel, est une méthode classique de caractérisation des systèmes électrochimiques dans un large domaine de potentiel. Dans le cas des générateurs au lithium, la voltampérométrie cyclique est principalement utilisée pour l'étude de l'insertion du lithium dans les matériaux d'électrode et plus précisément pour l'identification des pics de transition de phase au cours de la réaction d'insertion. Cette identification complète et précise celle qui peut être réalisée au cours d'un cyclage galvanostatique à faible intensité de courant [76]. Notons que ces caractéristiques expriment généralement l'évolution de l'intensité de courant par unité de la surface de la cathode ( $A\text{ cm}^{-2}$ ) mais, il est difficile de déterminer la surface électroactive totale. Dans ce cas, il est habituel, pour l'étude des composés d'insertion des électrodes de générateurs électrochimiques, de rapporter le courant à l'unité de la masse active d'électrode [76,77]. Ceci revient à supposer implicitement que la surface active des particules est proportionnelle à la masse du matériau hôte.

La figure V.8 montre deux voltammogrammes typiques, obtenus entre 4 et 2 V et entre 4.2 et 2 V, pour les deux générateurs (cellules A et B), respectivement, enregistrés avec une vitesse de balayage de  $1\text{ mV s}^{-1}$ . Ces voltampérogrammes prouvent en particulier que les réactions de réduction et d'oxydation de l'électrode positive sont possibles, ce qui est la base d'une cellule rechargeable. Les courants cathodiques et anodiques sont relativement élevés pour les deux cellules, ce qui permet de prévoir la possibilité d'effectuer des décharges et recharges rapides de ces générateurs. Ainsi, les densités de courant, rapportés à l'unité de la masse active cathodique, traversant la cellule B sont largement supérieures à ceux qui traversent la cellule A. Ce dernier résultat met en évidence l'effet positif apporté par l'intercalation du polypyrrole entre les feuillets de la nontronite. Cette différence peut être interprétée par le fait que la conductivité électrique du nanocomposite ( $\sim 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ ) est supérieure par deux ordres de grandeur ( $10^2$ ) à celle de la nontronite-Na complètement déshydratée ( $10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ ). Ceci a pour conséquence de réduire la résistance du transfert d'électron au niveau de la cathode et d'offrir la possibilité d'atteindre des densités de courant plus élevées.

Afin de montrer que la nontronite est le seul matériel actif pour ces processus, une cellule semblable a été établie mais ne contenant pas de nontronite; elle contient

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

seulement le carbone et le liant (cellule C). Dans ce cas-ci, aucun courant significatif n'a été décelé (voir également la figure V.8c) confirmant que le carbone ajouté au mélange de la cathode n'a aucune activité électrochimique. C'est une première évidence montrant que la nontronite subit activement une réaction d'oxydo-réduction dans ces conditions.

Nous notons aussi que la décharge (réduction de l'électrode positive) a lieu potentiellement entre 3 et 2.4 V, et la recharge (réoxydation du matériau de l'électrode positive) a lieu entre 3 et 3.7 V. Le pic du courant anodique obtenu dans ces conditions est d'environ 29.6 mA g<sup>-1</sup> pour la nontronite et 49.4 mA g<sup>-1</sup> pour le nanocomposite montrant clairement l'apport de l'intercalation du polypyrrole dans le matériau hôte sur ses performances électrochimiques.

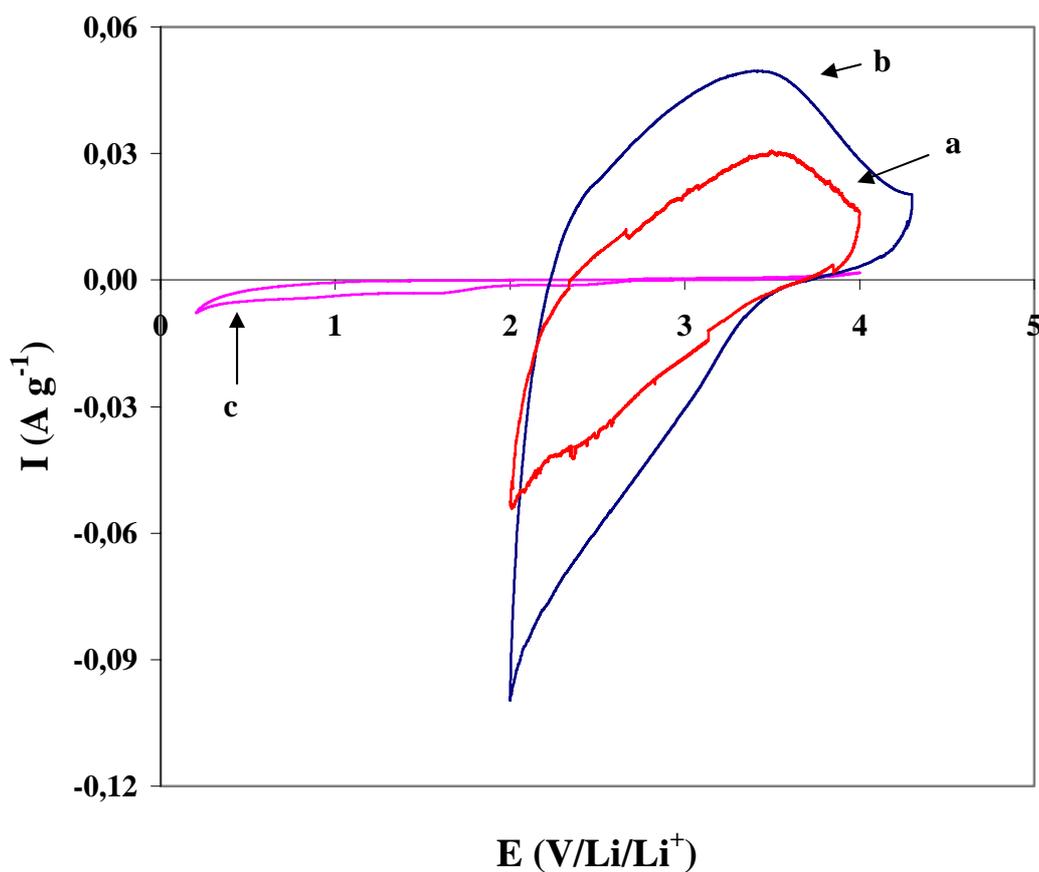


Figure V.8: Voltampérogrammes des générateurs au lithium: cellule A (a), cellule B (b) et cellule C (c), enregistrés à  $v_b = 1 \text{ mv s}^{-1}$ .

### **V.2.5.2. Décharge galvanostatique**

La méthode de chronopotentiométrie à courant constant est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques. Le cyclage galvanostatique consiste en une décharge de l'électrode ou du générateur considéré à intensité constante, suivie d'une charge, à courant constant et de signe opposé, ou bien à la séquence inverse charge-décharge. Ce cycle peut être répété un certain nombre de fois. Selon les conditions opératoires, la décharge comme la charge peuvent être complètes ou partielles, et dans ce dernier cas on parle de profondeur de décharge du générateur électrochimique.

Le régime de décharge-charge, défini par la notation  $C/n$ , correspond à un courant dont l'intensité est égale à  $1/n$  de la capacité théorique de l'électrode ou du générateur. Ainsi, pour la nontronite-Na de synthèse, la capacité théorique égale à  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ , alors un régime  $C/10$  correspond à une valeur absolue de l'intensité du courant égale à  $16.2 \text{ mA g}^{-1}$  rapportée à l'unité de masse de nontronite. Cependant, pour le nanocomposite polypyrrole-nontronite élaboré, la capacité théorique est évaluée à  $176 \text{ mAh g}^{-1}$ , si tout le fer est considéré à l'état  $\text{Fe}^{3+}$ , et ce régime correspond à  $17.6 \text{ mA g}^{-1}$  rapportée à l'unité de masse électroactive.

La figure V.9 montre les courbes de l'évolution des f.é.m. en fonction de la capacité recueillie expérimentalement lors de la première décharge en régime  $C/10$  des cellules A (nontronite/Li) et B (nanocomposite/Li). Chacune de ces deux courbes présente un pseudo plateau de potentiel situé à environ  $2.5 \text{ V}$ . Ce palier est associé à la réduction du fer structural dans les deux matériaux hôtes. Ainsi, ces résultats sont soutenus par ceux de voltampérométrie où seulement deux pics, un de réduction et l'autre d'oxydation, sont apparus pour les deux matériaux (figure V.8).

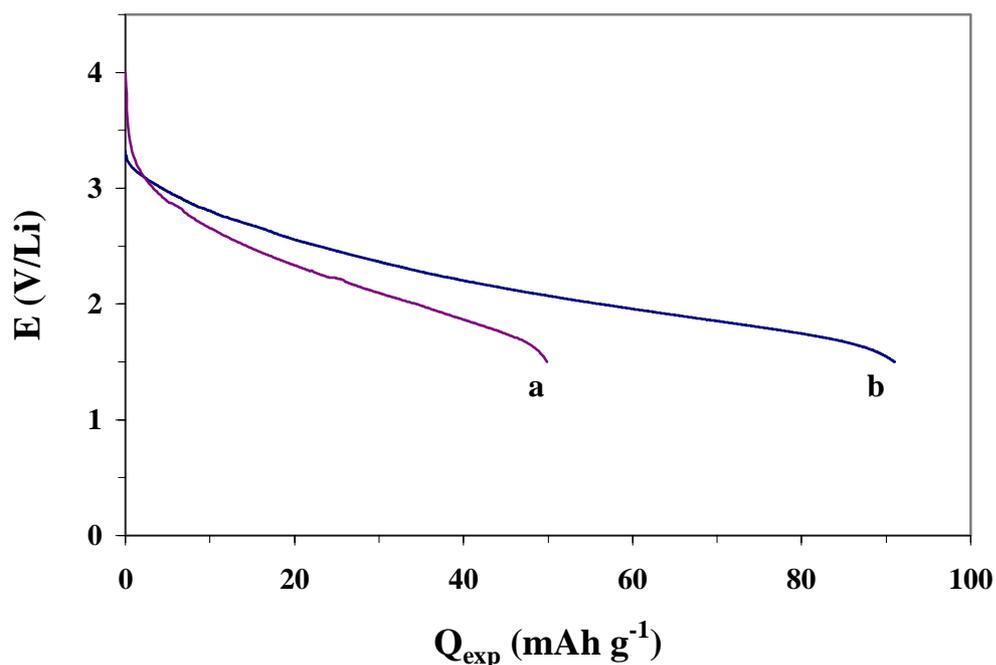


Figure V.9: Curbes de la première décharge galvanostatique, à C/10, des cellules A (a) et B (b).

Ces résultats montrent que les deux matériaux de cathode utilisés sont caractérisés par une forte réactivité en terme de réduction ainsi, seul le fer structural est électroactif dans ces conditions. Les capacités expérimentales recueillies de ces générateurs lors des décharge à C/10 ont pour valeurs, rapportées à l'unité de la masse active cathodique, 50 et 91 mAh g<sup>-1</sup>, respectivement, pour les cellules A et B. Ces résultats confirment l'effet d'incorporation du polypyrrole dans la nontronite sur le comportement électrochimique du matériau hôte, en particulier sur le processus d'intercalation du lithium dans la cathode.

En fait, lors de la décharge de la cellule A, les ions Fe<sup>3+</sup> structuraux sont réduits dans la cathode et les ions Fe<sup>2+</sup> formés migrent des sites cis vers les sites trans, en formant des cavités inoccupées, selon le modèle présenté dans le chapitre IV (voir section IV.3.6). Etant donné que la profondeur de décharge de ce générateur est de 31.3%, pour chaque maille élémentaire de nontronite, seulement 1.71 Fe<sup>3+</sup> sont réduits en Fe<sup>2+</sup> lors de cette décharge. Obligatoirement 1.71 Li<sup>+</sup>, libérés de l'anode, vont traverser l'électrolyte conducteur par Li<sup>+</sup> pour compenser le déficit de charge ainsi produit. Ces ions (Li<sup>+</sup>) s'intercalent vraisemblablement entre les feuillets de l'argile pour

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

cette profondeur de décharge puisque, le nombre des ions  $\text{Fe}^{3+}$  réduits est inférieur à celui des ions  $\text{Fe}^{3+}$  tétraédriques. La possibilité de la migration d'une partie de ces ions vers les cavités inoccupées formées, suite au processus de réduction, est plus improbable du fait que la réduction du fer tétraédrique est plus facile à celle du fer octaédrique [78]. Néanmoins, la migration de ces petits ions vers les cavités octaédriques inoccupées est possible de point de vue rayon ionique si la décharge du générateur est plus profonde.

Cependant, cette faible profondeur de décharge peut être interprétée par le mode opératoire suivi lors de la préparation des cellules qui provoque la déshydratation partielle de la nontronite, ce qui réduit l'espace interfoliaire et limite, par conséquent, la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ . Ainsi, dans le contexte de l'étude de cet effet sur l'intercalation électrochimique de  $\text{Li}^+$ , une nontronite complètement déshydratée a été engagée dans la cathode composite du générateur. En effet, la présence des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire pourrait avoir deux effets antagonistes:

- Un effet positif qui réside dans le fait que les molécules d'eau maintiennent les feuillets de la nontronite séparés d'environ 0.3 nm pour une monocouche de molécules d'eau, ce qui offre l'espace nécessaire pour faciliter la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ .
- Un effet négatif du fait que les molécules d'eau d'hydratation peuvent, de leur part, former un obstacle pour la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  intercalés.

Afin de tester cet effet sur les performances de la cathode, les molécules d'eau d'hydratation ont été enlevées en déshydratant complètement la nontronite par séchage à  $170^\circ\text{C}$  pendant 20 h, dont 8 h sous vide. Les générateurs ainsi formés par ce matériau de cathode (cellule D) sont déchargés dans les mêmes conditions de décharge de la cellule A. La courbe de décharge galvanostatique obtenue avec une telle cellule est comparable à celle de la cellule A (figure V.10). Néanmoins, on peut voir clairement que la capacité de la cathode totalement déshydratée est inférieure à celle de la nontronite partiellement déshydratée. La capacité recueillie à la fin de l'expérience est de  $38 \text{ mAh g}^{-1}$  pour la cellule D, alors qu'elle était de  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  pour la cellule A. Ce résultat montre une perte de capacité de 25% suite au processus de déshydratation de la nontronite. Ainsi, la courbe de décharge de la cellule D est nettement au dessous de celle de la cellule A; il résulte aussi de l'effet de déshydratation une diminution de

l'énergie spécifique de la cellule ( $\text{Wh g}^{-1}$ ). Il semble alors que l'élimination des molécules d'eau réduit complètement (collapse) l'espace interfoliaire et rend de ce fait la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  plus lente, c'est à dire, l'effet négatif de la déshydratation est prédominant.

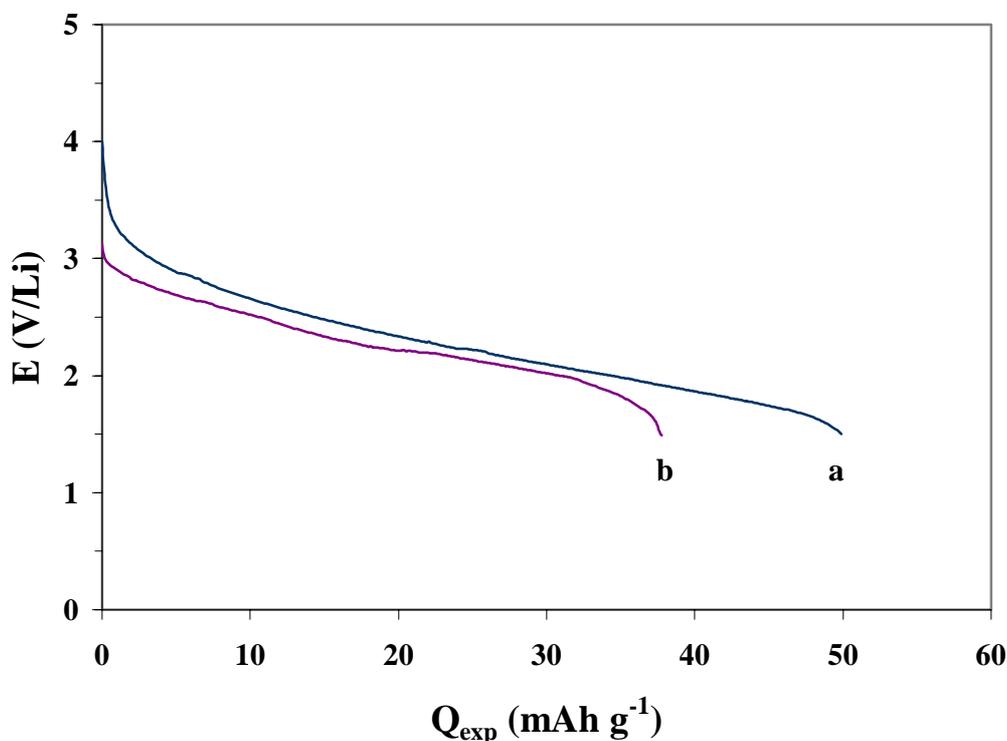


Figure V.10: Influence de l'hydratation de la nontronite sur les performances des générateurs nontronite/Li: (a) cellule A et (b) cellule D.

Concernant la cellule B, malgré le traitement thermique effectué sur le nanocomposite polypyrrole-nontronite ( $250^{\circ}\text{C}$ ), l'espacement basal est d'environ 1.2 nm. Cet écartement des feuillets de 0.3 nm, dû à l'incorporation du polypyrrole dans l'espace interlamellaire de l'argile, augmente, d'une part, la vitesse de diffusion de  $\text{Li}^+$  dans le matériau hôte et rend, d'autre part, l'accès aux sites d'insertion possible. Ce résultat sera discuté lors de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour cette cellule, la capacité recueillie est égale à  $91 \text{ mAh g}^{-1}$ , elle correspond, si tout le fer dans le nanocomposite est ferrique, à un taux d'utilisation de la cathode de 57%. Cette profondeur de décharge correspond à la réduction de 3.56  $\text{Fe}^{3+}$  par maille unitaire. Ce taux indique que le fer dans les deux sites, tétraédriques et octaédriques, réagit. Ainsi, 3.56  $\text{Li}^+$  devraient être incorporés dans le nanocomposite pour compenser la charge négative des feuillets causée par la réduction du fer. Une partie de ces ions  $\text{Li}^+$

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

( $1.74 \text{ Li}^+$  au maximum par maille unitaire) s'intercale entre les feuillets pour compenser le déficit de charge des couches tétraédriques, alors que le reste des ions  $\text{Li}^+$  devrait migrer vers les cavités octaédriques inoccupées pour satisfaire les charges des oxygènes structuraux insaturés.

L'étude de cyclage des générateurs électrochimiques permet de conclure sur la réversibilité des processus aux électrodes. La figure V.11 montre les courbes des trois premiers cycles décharge-charge obtenues sur les cellules A et B à C/10 entre 4 et 2 V. Elle montre une autre fois la réversibilité des processus d'insertion/désinsertion dans le matériau hôte de la cathode, en particulier de la cellule B. En effet, la capacité spécifique recueillie expérimentalement lors de ces trois cycles est pratiquement constante ( $55 \text{ mAh g}^{-1}$ ) dans le cas de la cellule B, alors que dans le cas de la cellule A, elle diminue de 34 à 26 puis à  $24 \text{ mAh g}^{-1}$ .

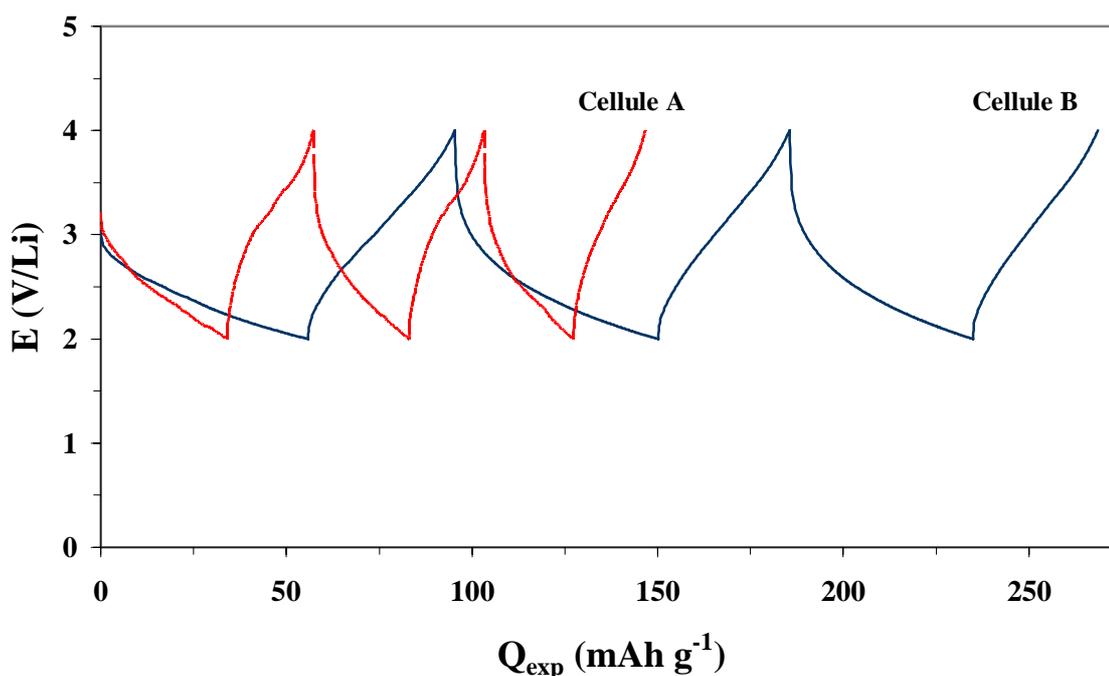


Figure V.11: L'évolution de la tension aux bornes des cellules A et B au cours des trois premiers cycles décharge-charge à C/10.

### **V.2.5.3. Etude par spectroscopie d'impédance**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est la méthode à petit signal la plus utilisée pour la caractérisation et l'étude des systèmes électrochimiques. Le signal d'excitation, en potentiel ou en courant, est le plus souvent une sinusoïde de faible amplitude centrée sur un point de fonctionnement stationnaire du système étudié. Dans les conditions de linéarité (petits signaux), la réponse permanente en courant ou potentiel, respectivement, est elle-même sinusoïdale, et l'impédance du système est déterminée par son module et son argument comme le rapport des amplitudes et la différence des angles de phase des signaux en potentiel et courant. La mesure est répétée pour différentes fréquences du signal d'excitation, généralement en progression géométrique, et l'impédance tracée graphiquement le plus souvent dans les représentations de Nyquist ou de Bode.

Afin de s'affranchir du facteur géométrique (surface) d'une électrode, l'impédance est en général exprimée en électrochimie relativement à l'unité de surface, soit en  $\Omega \text{ cm}^2$ . Cependant, vu la difficulté d'accéder à la surface électroactive, il est préférable de rapporter l'impédance électrochimique à l'unité de masse active de l'électrode puisque la surface active des particules peut être supposée proportionnelle à la masse du matériau de l'électrode [76,77]. Ainsi, en exprimant les parties réelles et imaginaires des impédances, d'un diagramme de Nyquist, par unité de la masse active de l'électrode de travail (celle de la nontronite dans la cellule A et celle du nanocomposite dans le cas de la cellule B), c'est-à-dire en  $\Omega \text{ g}$ . Dans ce cas, il est possible de comparer, quantitativement, les arcs qui apparaissent sur les diagrammes dans les domaines des hautes et des basses fréquences pour les cellules étudiées.

Le diagramme d'impédance, tracé à la tension du circuit ouvert, en absence du courant continu, pour la cellule A, est présenté sur la figure V.12. Ce diagramme se compose de deux demi-cercles, à haute fréquence, prolongé par une partie linéaire à basse fréquence. Ces boucles pourraient être interprétées comme suit :

- le premier demi-cercle (I) à haute fréquence est relié au film de passivation formé sur la surface du lithium à l'anode (solid electrolyte interface "SEI"),
- le demi-cercle (II) est associé à l'étape de transfert de charge ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) à la cathode (nontronite),

- et, la partie linéaire quasi verticale, à basse fréquence, est reliée à un phénomène capacitif correspondant à la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  dans un volume fini.

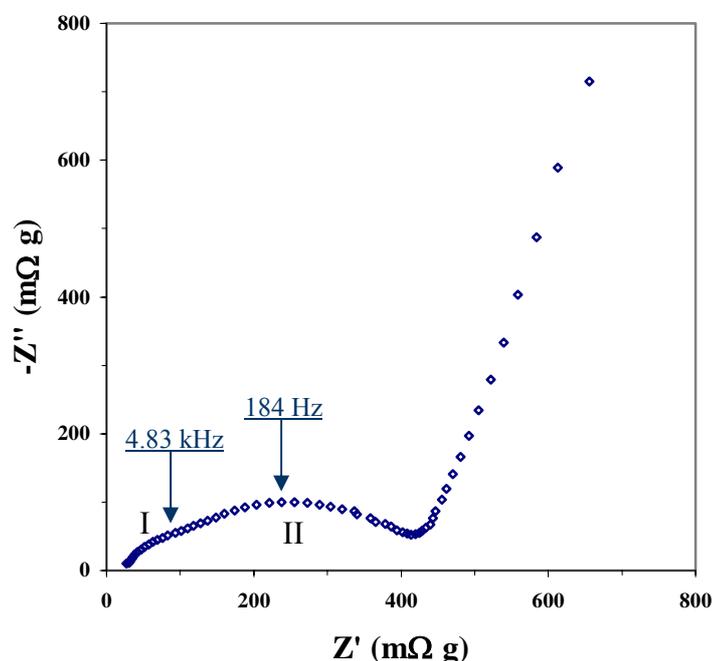


Figure V.12: Diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimique de la cellules A.

L'intersection des deux boucles capacitives avec l'axe des réels permet d'obtenir la résistance de transfert de charge de la réduction du fer structural:  $R_{tc} \cong 275 \text{ m}\Omega \text{ g}$ . Ainsi, à partir de la fréquence au sommet de la deuxième boucle ( $f_0 = 184 \text{ Hz}$ ) et de la résistance de transfert de charge, il possible de déterminer la capacité de la double couche:  $3.15 \cdot 10^{-3} \text{ F g}^{-1}$  ( $C_{dc} = 1/(2\pi f_0 R_{tc})$ ).

Pour le cas de la cellule B (figure V.13), le diagramme d'impédance a sensiblement la même allure générale que celle observée pour la cellule A. On note cependant que les deux demi-cercles sont plutôt couplés. Ainsi, une réduction de la résistance de transfert de charge a été observée, elle a pour valeur  $\sim 100 \text{ m}\Omega \text{ g}$ . De plus, la pente de la partie linéaire, aux basses fréquences, est aussi diminuée traduisant une diffusion des ions  $\text{Li}^+$ , dans le nanocomposite, plus rapide. Ce résultat soutient celui déjà obtenu par chronopotentiométrie qui a montré une nette amélioration des performances de l'électrode suite à l'intercalation du polymère.

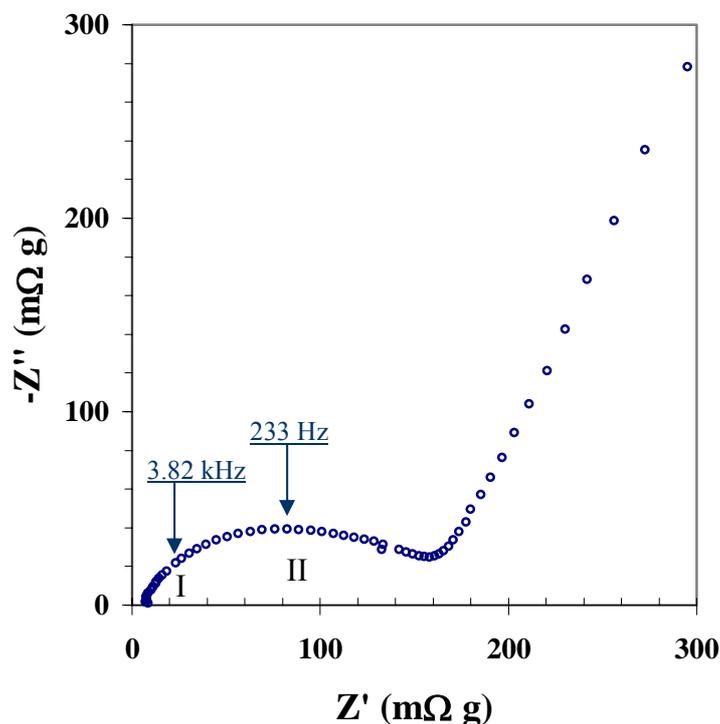


Figure V.13: Diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimique de la cellule B à 2 électrodes.

Les études par spectroscopie d'impédance des systèmes à deux électrodes ont un inconvénient évident puisqu'il est difficile de distinguer la contribution individuelle de l'anode et de la cathode à partir des spectres entiers. Pour mesurer la contribution exacte d'une électrode dans la valeur de l'impédance, l'utilisation des cellules à trois électrodes est nécessaire. Ainsi, pour confirmer l'interprétation de la première boucle (HF), qui a été attribuée à la formation d'un film passif sur l'électrode en Li, nous avons étudié une cellule à trois électrodes (cellule E): où une électrode de référence en Li est utilisée entre deux séparateurs qui séparent l'électrode auxiliaire également en Li et l'électrode de travail à base du polypyrrole-nontronite.

Le diagramme d'impédance électrochimique relatif à cette cellule à trois électrodes (figure V.14) montre un comportement différent de ceux des cellules à deux électrodes (cellules A et B). En fait, un seul demi-cercle capacitif (HF) est observé, correspondant à la résistance de transfert de charge. Ce résultat justifie l'interprétation donnée aux résultats obtenus sur les cellules à deux électrodes. On remarque aussi dans la zone des fréquences intermédiaires (de l'ordre du Hz) une évolution linéaire de

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

l'impédance faisant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des réels. Cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion, en l'occurrence ici celle des ions lithium, au sein de l'électrode à base du nanocomposite. Enfin, aux basses fréquences la pente de la courbe d'impédance tend vers une droite verticale, ce qui est caractéristique d'un comportement capacitif correspondant à une diffusion dans un volume fini. Nous pouvons attribuer ce dernier comportement à une accumulation des espèces chargées à la surface des particules du nanocomposite polypyrrole-nontronite. [79]. La figure V. 14 montre de nouveau la faible résistance de transfert de charge; elle est égale à  $\sim 100$   $m\Omega$  g. Cette valeur représente la moitié de celle obtenue avec une électrode de travail en nontronite non intercalée par le polymère.

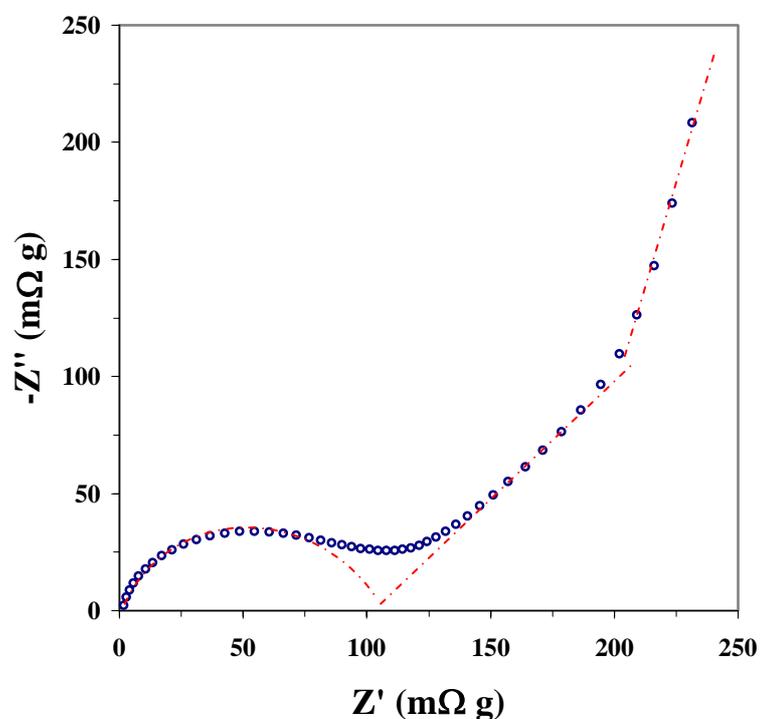


Figure V.14: Diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimique de la cellule E (cellule à 3 électrodes).

#### **V.4. Conclusion**

Un nanocomposite polypyrrole-nontronite a été synthétisé et étudié. L'intercalation du polymère entre les feuillets de la nontronite de synthèse a été vérifiée par DRX; un espace interlamellaire de 0.3 nm environ a été obtenu après calcination à 250°C, ce qui démontre l'introduction d'une monocouche de polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile. Ce nanocomposite a été engagé en tant que cathode de générateurs lithium-métal. Ces générateurs ont été étudiés par différentes méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique, chronopotentiométrie, spectroscopie d'impédance). La capacité recueillie expérimentalement à C/10 est égale à 91 mAh g<sup>-1</sup>, ce qui correspond à un taux d'utilisation de la cathode de 57%. Cependant, la capacité recueillie d'un générateur formé d'une cathode en nontronite non intercalée par le polypyrrole est de 50 mAh g<sup>-1</sup>. Ceci est interprété par l'intervention du polypyrrole intercalé entre les feuillets de la nontronite dans le processus de transfert de charge.

## **Références**

- [1] M.C. Wehrey, *Electric and Hybrid Vehicle Technology* 99 (1999) 75.
- [2] Sony lithium-ion battery, Japan (1991).
- [3] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359.
- [4] A. Hooper, R.J. Powell, T.J. Marshall, R.J. Neat, *J. Power Sources* 27 (1989) 3.
- [5] M. Anderman, J.T. Lundquist, S.L. Johnson, T.R. Giovannoi, *J. Power Sources* 26 (1989) 309.
- [6] K.M. Abraham, D.M. Pasquariello, D.A. Schwartz, *J. Power Sources* 26 (1989) 247.
- [7] J. Labat, V. Dechenaux, Y. Jumel, J.P. Gabano, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 406C.
- [8] N. Koshita, T. Ikehata, K. Takata, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 369C.
- [9] Y. Xia, T. Fujieda, K. Tatsumi, P.P. Prosini, T. Sakai, *J. Power Sources* 92 (2001) 234.
- [10] C. M. Julien, *Mater. Sci. Eng., R* 40 (2003) 47.
- [11] J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, L. Klein, P. Marcus, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2448.
- [12] A. Hammou, A. Hammouche, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 1719.
- [13] N. Kosova, E. Devyatkina, *Ann. Chim.* 27 (2002) 77.
- [14] P. Soudana, J.P. Pereira-Ramos, J. Farcy, G. Grégoireb, N. Baffierb, *Solid State Ionics* 135 (2000) 291.
- [15] M.N. Obrovac, O. Mao, J.R. Dahn, *Solid State Ionics* 112 (1998) 9.
- [16] M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, S.A. Hackney, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1531.
- [17] A.S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41.
- [18] S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J.-I. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 430.
- [19] L. Persi, F. Croce, B. Scrosati, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 92.

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

- [20] M. Takahashi, S.-I. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Solid State Ionics* 148 (2002) 283.
- [21] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, H.G. Kim, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 839.
- [22] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, K.T. Kang, H.G. Kim *Solid State Commun.* 129 (2004) 311.
- [23] A.A.M. Prince, S. Mylswamy, T.S. Chan, R.S. Liu, B. Hannoyer, M. Jean, C.H. Shen, S.M. Huang, J.F. Lee, G.X. Wang, *Solid State Commun.* 132 (2004) 455.
- [24] K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 397.
- [25] C.H. Mi, G.S. Cao, X.B. Zhao, *Mater. Lett.* 59 (2005) 127.
- [26] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1801.
- [27] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2361.
- [28] S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon, F. Le Cras, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1338.
- [29] H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu, *J. Power Sources* 159 (2006) 717.
- [30] S. Li, C. Li, Y. Fan, J. Xu, T. Wang, S. Yang, *Rare Met.* 25 (2006) 62.
- [31] L.M. Moshurchak, C. Buhrmester, R.L. Wang, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3779.
- [32] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578.
- [33] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gua, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [34] S. Tarkuc, E. Sahmetlioglu, C. Tanyeli, I.M. Akhmedov, L. Toppare, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5412.
- [35] R.M. Walczak, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1121.
- [36] J.-L. Bredas, B. Themans, J. Fripiat, J.-M. André, R. Chance, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6761.

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

- [37] S. Easley, C.J.Jr. Dubois, C.-H. Hsu, S.W. Shuey, Y. Shen, H. Skulason, H.; PCT Int. Appl. (2006) WO 2006073968.
- [38] O. Mert, E. Sahin, E. Ertas, T. Ozturk, E.A. Aydin, L. Toppare, J. Electroanal. Chem. 59 (2006) 53.
- [39] L. Sacan, A. Cirpan, P. Camurlu, L. Toppare, Synth. Met. 156 (2006) 190.
- [40] H. Goto, K. Akagi, Chem. Mater. 18 (2006) 255.
- [41] I. Kerman, L. Toppare, F. Yilmaz, Y. Yagci, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A42 (2005) 509.
- [42] D.-S. Lin, C.-T. Chou, Y.-W. Chen, K.-T. Kuo, S.-M. Yang, J. Appl. Polym. Sci. 100 (2006) 4023.
- [43] E. Kim, Y. Kim, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sci. Technol. Sect. A 447 (2006) 491.
- [44] G.B. Street, in: Handbook of Conducting Polymers, T.A. Skotheim (Ed.) Marcel Dekker, New York, 1986, Vol. 1, p. 265.
- [45] A.F. Diaz, in: Organic Electrochemistry, an Introduction and a Guide, M.M. Baizer, H. Lund (Eds), Marcel Dekker Inc., New York, 2<sup>ème</sup> edition, 1983, p. 1363.
- [46] E.M. Geniès, G. Bidan, A.F. Diaz, J. Electroanal. Chem. 149 (1983) 101.
- [47] P. Audebert, P. Hapiot, C.P. Andrieux, J.M. Savéant, J. Phys. Chem. 95 (1991) 10158.
- [48] R.B. Bjorklund, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 83 (1987) 1507.
- [49] T.H. Chao, J. March, J. Polym. Sci. A26 (1988) 743.
- [50] F. Beck, R. Michaelis, J. Coat. Technol. 64 (1992) 59.
- [51] C.A. Ferreira, S. Aeiayach, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, Electrochim. Acta 41 (1996) 1801.
- [52] A.G. Mac Diarmid, Synth. Met. 84 (1997) 27.
- [53] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539.
- [54] H.L. Frisch, E.J. Mark, Chem. Mater. 8 (1996) 1735.
- [55] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, Chem. Mater. 6 (1994) 1719.

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

- [56] R.A. Vaia, B.B. Sauer, O.K. Tse, E.P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 35 (1997) 59.
- [57] A. Asano, M. Shimizu, T. Kurotsu, *Chem. Lett.* 33 (2004) 816.
- [58] S.G. Abd Alla, H.M. Nizam El-Din, A.-W.M. El-Naggar, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1129.
- [59] D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 1117.
- [60] D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 1997.
- [61] B.K.G. Theng, *Formation and properties of clay-polymer complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1979, p 133.
- [62] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1694.
- [63] K.A. Carrado, L.Q. Xu, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1440.
- [64] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, *Adv. Mater.* 2 (1990) 545.
- [65] M.G. Kanatzidis, L.M. Tonge, T.J. Marks, H.O. Marcy, C.R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1986) 3797.
- [66] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, *Electroactive polymers intercalated in clays and related solids*. Chap. 2. in: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, (Eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley, West Sussex, 2000, pp. 19–46.
- [67] E. Ruiz-Hitzky, *Organic-inorganic materials: from intercalations to devices*. Chap. 2. in: P. Gomez-Romero, C. Sanchez, (Eds.), *Functional Hybrid Materials*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004, pp. 15–49.
- [68] J.A. Rausell-Colom, J.M. Serratos, *Reactions of clays with organic substances*. in: A.C.D. Newman, (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. The Mineralogical Society, London, 1987, pp. 371–422.
- [69] D. Vande Poel, Ph.D. thesis, Catholic University of Louvain, Louvain, Belgique (1975).
- [70] Y. Kitayama, H. Katoh, T. Kodama, J. Abe, *Appl. Surf. Sci.* 121 (1997) 331.
- [71] K. Ramachandran, M.M. Lerner, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3739.
- [72] G.J.F. Demets, F.J. Anaisi, H.E. Toma, M.B.A. Fontes, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 683.

## V. Elaboration d'un nanocomposite PPy-nontronite pour cathode de batterie au lithium

[73] Y.C. Liu, M.D. Ger, Chem. Phys. Lett. 362 (2002) 491.

[74] M. El-Batouti, A.A. Zaghloul, M.T. Hanna, J. Colloid Interface Sci. 180 (1996) 106.

[75] S. Letaïef, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Appl. Clay Sci. 28 (2005) 183.

[76] J.R. Dahn, Phys. Rev. B 44 (1991) 9170.

[77] R. Yazami, P. Touzain, J. Power Sources 9 (1983) 365.

[78] J.D. Russell, B.A. Goodman, A.R. Farser, Clays Clay Miner. 27 (1979) 63.

[79] M. Quintin, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (2006).

## **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Ce travail de thèse est basé sur l'étude de smectites (montmorillonite et nontronite) en tant que matériaux d'électrolyte et de cathode pour des systèmes électrochimiques.

Une montmorillonite-H a été préparée par un traitement à l'acide chlorhydrique à partir du matériau sodique. Ce processus d'échange ionique a été réalisé sans altérer la structure lamellaire de l'argile. Le matériau protoné a été caractérisé par différentes techniques physicochimiques. Deux types de molécules d'eau retenues par la montmorillonite ont été discernés: les molécules libres et les molécules coordonnées aux protons. La quantité de l'eau libre dépend en grande partie de l'humidité relative (HR), tandis que celle de l'eau coordonnée montre moins de sensibilité à HR. Ces dernières forment, dans l'intervalle intermédiaire de HR, un proton hydraté ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) de structure pyramidale. La conductivité électrique de la montmorillonite-H a été étudiée en fonction de HR. Elle augmente avec HR pour atteindre  $0.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  à  $\text{HR} = 0.9$  et  $20^\circ\text{C}$ . Il est évident que les molécules d'eau libres et coordonnées situées dans l'espace interfoliaire sont impliquées dans le mécanisme de conduction électrique.

Des composites à base de montmorillonite-H ont été étudiés en tant que masse active interne d'un capteur de pH. La montmorillonite-H joue le rôle d'un électrolyte protonique solide, en assurant l'échange de protons à la fois avec la surface interne de la membrane de verre et avec le bioxyde de manganèse. Les performances d'un tel capteur, qui sont comparables avec ceux de l'électrode de pH commerciale, dépendent de la composition de la masse active et de l'humidité relative à l'intérieur de l'électrode.

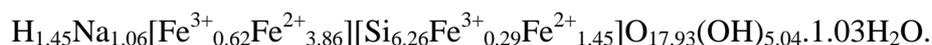
Par sa conductivité ionique élevée, la montmorillonite-H est un candidat potentiel de matériaux d'électrolyte solide pour générateurs électrochimiques protoniques. Cependant, le choix de l'anode n'est pas toujours facile et les matériaux candidats sont limités ainsi que leurs performances. Pour cette application, une nouvelle électrode négative composite à base de zinc a été élaborée et étudiée. Le sel double  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , associé au zinc, forme une anode composite performante pour les générateurs électrochimiques Zn/montmorillonite-H/ $\text{MnO}_2$  "tout solide". Ce sel double présente la possibilité d'échanger des ions  $\text{H}^+$  avec l'électrolyte solide conducteur protonique (montmorillonite-H) et de recevoir les cations  $\text{Zn}^{2+}$  résultant de l'oxydation, simultanément, à des potentiels stables et durables.

La possibilité d'utilisation d'une smectite en tant que matériau d'électrode (cathode) a également été étudiée. Le choix a été porté sur un matériau argileux de synthèse de type nontronite. La présence du couple redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de potentiel positif associée aux propriétés d'insertion font de cette argile un matériau potentiellement intéressant en électrochimie. La voie de synthèse permet simultanément d'avoir des matériaux constitués de phases pures et plus riches en métaux de transition.

La nontronite synthétisée a été caractérisée par différentes techniques. Le produit de synthèse est un phyllosilicate 2:1 de formule structurale:



L'engagement de cette nontronite de synthèse comme cathode, associée à une anode composite de zinc et la montmorillonite-H comme électrolyte, a montré une réactivité électrochimique remarquable en termes d'insertion des protons suite à la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  de structure lors des décharges. Le taux d'utilisation du fer ferrique, contenu dans la nontronite, a été estimé à 83.3%. Les protons incorporés dans la nontronite de synthèse occupent l'espace interfoliaire, les cavités ditrigonales des couches tétraédriques et les cavités formées dans la couche octaédrique suite à la migration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  des sites cis aux sites trans. La formule structurale de la nontronite réduite à la cathode, déterminée selon le modèle structural de Manceau et al. [1], est:



Par ailleurs, afin d'améliorer la conductivité électronique de ce matériau, un nanocomposite polypyrrole-nontronite a été synthétisé et étudié. L'intercalation d'une monocouche de molécules de polymère entre les feuillets de la nontronite de synthèse a été vérifiée par différentes techniques. Ce nanocomposite a été utilisé en tant que cathode de générateurs lithium-métal et étudié par différentes méthodes électrochimiques. La capacité recueillie expérimentalement à C/10 est égale à  $91 \text{ mAh g}^{-1}$ , ce qui correspond à un taux d'utilisation de la cathode de 57%. Il est à noter que la capacité recueillie d'un générateur formé d'une cathode en nontronite non intercalée par le polypyrrole est de  $50 \text{ mAh g}^{-1}$ . Ceci est interprété par l'intervention du polypyrrole intercalé entre les feuillets de la nontronite dans le processus de transfert de charge.

[1] A. Manceau, B. Lanson, V.A. Drits, D. Chateigner, J. Wu, D. Huo, W.P. Gates, J.W. Stucki, *Am. Mineral.* 85 (2000) 153.



## Abstarct

This work deals with the use of smectites (montmorillonite and nontronite) respectively as electrolyte and electrode materials for solid-state electrolyte batteries operating at room temperature. The protonic conductivity of montmorillonite was improved by increasing the concentration of mobile charge carriers ( $H^+$ ) and controlling its hydration level. This resulted in a high ionic conductivity which makes this material a potential candidate as a solid-state electrolyte for pH sensor and protonic batteries. Improvement of the performances of such systems goes through that of the other components, namely the anode and cathode materials. For the first, a Zn-based double-salt, simultaneously able to provide electrons to the external circuit, by oxidation of zinc at stable and durable negative potentials, and to exchange protons with the solid electrolyte (montmorillonite-H), was developed. For the cathode material, the use of a synthetic nontronite (an iron-rich smectite) was explored. The presence of  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  redox couple, which ensures a positive potential, along with the layered structure of this smectite, which facilitates the bulk insertion of cations, fulfill the features required for an intercalation material. However, improvement of the low electronic conductivity of this material requires an additional effort in order to accelerate the kinetics of the insertion reaction. This was carried out by incorporation, between the layers of the clay, of an additive having good electronic conduction properties, such as polypyrrole. The process allowed the development of a nanocomposite with notably improved electric and electrochemical characteristics.

## ملخص

هذا العمل يخص استخدام مواد عضارية كهروليت ومسرى للبطاريات. قد تم تحسين الناقلية البروتونية للمنتموريونيت برفع تركيز حامل الشحنة المتحرك ( $H^+$ ) وبمراقبة إماهتها. هذه المادة تتميز بناقلية شاردية مرتفعة ما يجعلها مرشحة بامتياز لتكون كهروليتا صلبا في مسرى لقياس الـ pH وفي بطارية بروتونية. إن تحسين أداء مثل هذه البطارية يمر عبر تحسين أداء المكونات الأخرى، أي مواد القطبين السالب والموجب. بالنسبة للمسرى الأول، تم تحضير ملح مزدوج يتكون أساسا من الزنك، قادر في أن واحد أن يحرر إلكترونات للدارة الكهربائية الخارجية، بأكسدة معدن الزنك عند جهود كهربائية سالبة ومستقرة ولمدة طويلة، وأن يبادل البروتونات مع الكهروليت الصلب (montmorillonite-H). أما بالنسبة للقطب الموجب، فقد اتجهنا نحو إمكانية استخدام نونترانيت تم تحضيرها بالمخبر (مادة عضارية غنية بالحديد). إن تواجد الزوج  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ، ذي كمون موجب، بالإضافة للبنية الصفائية لهذه المادة يجعل منها مادة ذات أهمية خاصة في مجال الكهروكيمياء. غير أن تحسين الناقلية الإلكترونية الضعيفة لهذه المادة يتطلب جهدا إضافيا بغرض تسريع حركية الإدراج. تم تحقيق ذلك بإدراج مادة إضافية ذات ناقلية إلكترونية جيدة (البوليبيروول) بين وريقات العضار. هاته العملية سمحت بتحضير مركب نانومتري يتميز بخواص كهربائية وكهروكيميائية محسنة كثيرا.

## Keywords:

Montmorillonite, Nontronite, Protonic batteries, Electric conductivity, Hybrid organic-inorganic nanocomposite.