

Extraction et transfert de cations métalliques par les réactions électrochimiques d'intercalation réversibles dans les phases de Chevrel : application à la valorisation-matière d'effluents

Sakina Seghir

▶ **To cite this version:**

Sakina Seghir. Extraction et transfert de cations métalliques par les réactions électrochimiques d'intercalation réversibles dans les phases de Chevrel : application à la valorisation-matière d'effluents. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ047S . tel-01749044

HAL Id: tel-01749044
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749044

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Electrochimie des Matériaux
Groupe Institut Jean Lamour
UMR CNRS 7198

Ecole Doctorale SESAMES

Université Paul Verlaine – METZ
U.F.R. Sci.F.A.

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université PAUL VERLAINE - METZ

(Mention : Chimie, Spécialité : Electrochimie)

par

Sakina SEGHIR

EXTRACTION ET TRANSFERT DE CATIONS METALLIQUES PAR LES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES D'INTERCALATION REVERSIBLES DANS LES PHASES DE CHEVREL. APPLICATION A LA VALORISATION-MATIERE D'EFFLUENTS

Soutenue le 12 Octobre 2009 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. GUILLOUX-VIRY, Professeur (Université Rennes I)
J.P. PEREIRA-RAMOS, Directeur de Recherches CNRS (ICMPE, équipe GESMAT – Thiais)

Examinateurs :

C. BOULANGER, Professeur (Université Paul Verlaine – Metz)
M. POTEL, Chargé de Recherches CNRS (Université Rennes I)
H. TAKENOUTI, Directeur de Recherches CNRS (LISE – Ivry sur seine)

Directeur de thèse :

J.M. LECUIRE, Professeur Emérite (Université Paul Verlaine – Metz)

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (UMR CNRS 7198) de l'Université Paul-Verlaine-Metz.

Je tiens à remercier le professeur Clotilde BOULANGER, directrice du LEM, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Jean-Marie LECUIRE, pour avoir accepté d'être le directeur de ma thèse. Merci pour votre disponibilité, vos conseils et pour toutes les connaissances que vous m'avez apportées scientifiquement et humainement.

Je voudrais remercier Monsieur Michel POTEL, Chargé de Recherches CNRS au CSM, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et pour avoir œuvré tout au long de ce travail à l'élaboration des pastilles JET.

Je remercie particulièrement Madame Maryline GUILLOUX-VIRY, professeur de l'Université Rennes I, et Monsieur Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, Directeur de Recherches CNRS au GESMAT, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Leurs commentaires et suggestions ainsi que les différents échanges que nous avons eus m'ont été d'une grande aide dans la finalisation de ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Hisasi TAKENOUTI, Directeur de Recherches CNRS au LISE, pour s'être déplacé afin de participer à mon jury de thèse en tant qu'examinateur. Je le remercie pour son soutien scientifique et pour toutes les connaissances qu'il m'a apportées au niveau de l'impédance.

Je remercie très sincèrement les personnes qui m'ont entouré tout au long de cette aventure. Tout d'abord les membres permanents du laboratoire : Eric MEUX, Nicolas STEIN, Sébastien DILIBERTO pour leurs encouragements et leurs bons conseils. Je remercie très chaleureusement Nathalie LECLERC et Sophie LEGEAI pour leur sympathie et leur aide (Merci de m'avoir initié au tarot !!!).

J'ai bien sûr une pensée à tous les doctorants et post-doc du LEM anciens ou nouveaux avec qui j'ai passé de très bons moments : Doriane, Stephanie Mauchauffée, Pascaline, Pierre « Boon », Franck « Pino », François, Catarina, Sandrine, Alex, Lionel, Patrick, Ahmed, Cédric.

Cette thèse n'aurait sans doute jamais été la même sans la présence de la drôle de « Team » : Vincent et Jonathan (amateurs de blagues très marrantes !!!), Virginie (« blonde attitude ») et Steph Michel (Madame karaoké et sourire). Je vous remercie pour votre sincère amitié et les moments de délires dans le labo.

Je souhaite remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'Université : Nico, Didier, David, Greg, Junien, Anne-Marie, Rudy, Pierre et Seb.

Je remercie évidemment ma famille : mon papa, ma maman, ma sœur et mon frère, pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est un peu la leur, aussi.

Enfin, je souhaite m'excuser auprès de ceux que j'aurais maladroitement oubliés et dire merci à tous ceux qui par leur sourire m'ont donné le courage de continuer.

Résumé

Le mémoire porte sur l'étude et la mise au point d'un nouveau procédé électrochimique pour la valorisation d'effluents minéraux liquides. Il se fonde sur une exploitation originale des réactions d'intercalation réversibles de cations dans les phases de Chevrel Mo_6X_8 (avec X = S, Se). Le développement initial du travail a été de vérifier le transfert électrochimique de cations d'une solution source vers un électrolyte de valorisation à travers une jonction électrochimique de transfert (JET). L'élaboration de disques (diamètre 25 mm, épaisseur de 2 à 4 mm) de matrice active de forte compacité (98%) en Mo_6X_8 est obtenue par pressage réactif à haute température. Sa mise en fonction aboutit à un mini pilote de laboratoire qui permet d'établir les performances et de situer les limites du processus sur les cations Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} ,Cu^{2+}. Les expérimentations démontrent que le transfert résulte d'un simple processus galvanique entre deux électrodes auxiliaires situées dans chacun des compartiments. Les rendements faradiques sont de 100% jusqu'à une densité de courant de 1,6 mA cm^{-2}. Pour établir une modélisation du transport des ions, les coefficients de diffusion des différents cations dans chacune des matrices polycristallines ont été mesurés par différentes techniques électrochimiques. Les mobilités de chacun des cations sont proches et les coefficients de diffusion de l'ordre de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ sauf pour la matrice séléniée à travers laquelle ions de la triade Fe, Co, Ni ne sont pas transférables. Les propositions de modèle de mode de transfert conduisent à envisager, pour l'optimisation des vitesses, des conditionnements en stœchiométrie des JET et de recourir à des épaisseurs faibles pour les jonctions. Les études se sont portées sur les conditions de transferts sélectifs à partir de mélanges de cations dans la solution source. Des séparations remarquables comme Cd/Zn, Co/Ni avec Mo_6S_8, Zn/Ni, Cd/Ni, Zn/Mn avec Mo_6Se_8 ont été obtenues. Elles sont transférables directement pour le traitement d'effluents industriels.

Les résultats présentés confirment la potentialité de ce nouveau mode de traitement et permet d'envisager un transfert de technologie au niveau de la valorisation de co-produits et rejets industriels.

Abstract

The aim of this work is the study of a new electrochemical process. The industrial activity generates large amounts of liquid waste containing heavy metals. Processes used for treating this kind of materials are precipitation, solvent extraction or ion exchange. The limits of such treatments are due to their selectivity towards cations mixtures. A new original electrochemical way is purposed as an alternative of these techniques. This work deals with the extraction and the selective transfer of metal ions contained in liquid effluents or in lixiviats of industrial processes. This technique is based on the reversible redox reactions of insertion and deinsertion of cations in mineral host lattice matrices. The mineral matrix consist in a ternary molybdenum chalcogenides $M_xMo_6X_8$ (where M = ternary metal cation and X= S, Se) known as Chevrel. This disc is obtained by a technique of synthesis at high temperature. The electrochemical transfer junction ETJ consists of a Mo_6S_8 or Mo_6Se_8 disc compacted by hot pressing. This method consists with a synthesis by reactive hot pressing, from mixture of powder of composition adapted for the stoichiometry of desired material. We have obtained a disc (thickness = 4mm, diameter = 25mm) with a compactness rate about 98%. The electrochemical junction allowed a good mechanical behaviour.

All experiments were then carried out in a laboratory cell which allow to establish the performances and to locate the limits of the process on the cations Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}. These experiments show that the transfer results from a simple galvanic process between two auxiliary electrodes located in each compartment. The transfer faradic yields about 100% were achieved until a current density of 1.6 $mA.cm^{-2}$. The results confirm the feasibility of a transfer process. The real operations of the selective transfer are shown with applications for remarkable separations as Co/Ni, Cd/Ni with Mo_6S_8 and Zn/Ni, Ni/Cd, Mn/Zn with Mo_6Se_8. The extraction of a solution of cation by an electrolytic process could open many ways of application in the mineral liquid waste management. This process is now being developed for investigations of real industrial liquid wastes

To establish an ion migration modeling, the diffusion coefficients of the various cations in each polycrystalline matrix were measured by various electrochemical techniques. Mobilities of each cation are close and the diffusion coefficients about 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ except for the selenious matrix through which ions Fe, Co, Ni are not transfer. The proposals of transfer mode for the optimal speeds result in considering, the conditionings in stoichiometry of the ETJ and to resort to low thicknesses for the junctions.

The results presented confirm the potentiality of this new mode of treatment and allow considering a technology transfer for the valorization of industrial wastes.

SOMMAIRE

Introduction 11

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les phases de Chevrel 13

II. Structure générale 14

II.1 Description des phases de Chevrel 14
II.2 Sites cationiques d'accueil 17
II.3 Mode d'occupation des sites 19
II.3.1 Occupation des sites cationiques 19
II.3.2 Cas des composés à gros cations 20
II.3.3 Cas des composés à petits cations 21

III. Propriétés des phases de Chevrel 31

III.1 Propriétés Physiques 31
III.1.1 Transfert de charge : concentration en électron de valence (VEC) et structure électronique 32
III.1.2 La supraconductivité 34
III.1.3 Propriétés thermoélectriques 36
III.2 Propriétés Chimiques 37
III.2.1 Mobilité des cations 37
III.2.2 Réactivité chimique des phases 39

IV. Les différents modes de synthèse 42

IV.1 Synthèse céramique 42
IV.2 Différentes possibilités de synthèse 44
IV.2.1 Synthèse de composé ternaire 45
IV.2.2 Synthèse de composé binaire 48
IV.3 Synthèse de couches minces par méthode physique sous vide 49
IV.4 Synthèse de couche mince de phase de Chevrel par voie chimique en solution ... 50

CHAPITRE 2 : MATERIAUX, TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I. Matériaux étudiés 53

II. Cellules, montages et électrolytes 53

II.1 Mise en électrodes 53

II.1.1 Les cristallites 54

II.1.2 Les échantillons massifs et plans 54

II.2 Cellule électrochimique 55

II.3 Les électrolytes 57

III. Techniques électrochimiques 58

III.1 La voltampérométrie 59

III.2 Intercalation réversible des échantillons massifs 61

III.3 Méthodes de spectrométrie d'impédance électrochimique 61

IV. Méthodes d'analyses 61

IV.1 Diffraction des rayons X 62

IV.2 Microscopie 63

IV.2.1 Microscope optique métallographique 63

IV.2.2 Microscope Electronique à Balayage 63

IV. 3 Détermination de la stœchiométrie 64

IV.3.1 Microsonde 64

IV. 3.2 Spectrométrie à fluorescence X 65

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES JETS,

TRANSFERT EN CELLULE DOUBLE

1ERE PARTIE : PRESENTATION DU PRINCIPE ET ELABORATION DE LA JET

I. Origine et principe du procédé de transfert 67

I.1 Présentation générale 67
I.2 Principe de la technique recherchée 67

II. Elaboration des jonctions JET 69

II.1 Elaboration des phases sulfurées Mo_6S_8 70
II.1.1 Pressage à froid 70
II.1.2 Pressage à chaud 73
II.1.3 Désinsertion du cuivre 76
II.2 Elaboration des phases séléniées Mo_6Se_8 81
II.3 Discussion sur les techniques d'élaboration 83

III. Conception de la cellule 84

III.1 Les compartiments et les électrodes 85
III.2 Assemblage de la cellule, montage général 87
Contact mobile sur ressort 87

2EME PARTIE : ETUDE DU PROTOCOLE DE TRANSFERT POUR LE CATION COBALT

I. Etude analytique 91

I.1 Comportement électrochimique de phase de Chevrel à l'état de poudre cristalline 92
I.2 Comportement électrochimique des phases de Chevrel à l'état massif 93

II. Mise en place de la cellule : test de fonctionnement de cette cellule sur le système du cobalt et protocole de suivi. 97

II.1 Etude des pastilles en montage simple à un seul compartiment 98
II.2 Etude du comportement en transfert 99

III. Etude expérimentale du protocole 100

III.1 Rendements du transfert et bilans faradiques 100
III.2 Vitesse de transfert 102
III.3 Limites 104

IV. Etude de facteurs influençant le transfert 106

IV.1 Influence du mode d'élaboration de la jonction 107
IV.2 Influence des paramètres chimiques 108
IV.2.1 Performance du transfert en fonction de la concentration en cobalt de la solution source 108
IV.2.2 Influence de l'acidité de la solution source 112

V. Bilan et discussions 113

CHAPITRE 4 : ETUDE DU TRANSFERT DE DIFFERENTS CATIONS METALLIQUES ET DE MELANGES

1ERE PARTIE : ETUDE DU TRANSFERT DE DIFFERENTS CATIONS METALLIQUES

I. Présentations 115

II. Etude analytique 116

II.1 Systèmes Ni^{2+}, Mo_6X_8 (avec X= S, Se) 117
II.2 Systèmes Fe^{2+}, Mo_6X_8 (X = S, Se) 119
II.3 Systèmes Cd^{2+}, Mo_6X_8 (avec X = S, Se) 120
II.4 Systèmes Zn^{2+}, Mo_6X_8 (X= S, Se) 121
II.5 Systèmes Mn^{2+}, Mo_6X_8 (X = S, Se) 123
II.6 Systèmes Cu^{2+}, Mo_6X_8 (X = S, Se) 125
II.7 Bilan 127

III. Transfert des cations seuls 129

IV. Bilan et discussion 134

2EME PARTIE : ETUDE DES POSSIBILITES DE TRANSFERT SELECTIF A PARTIR DE MELANGE DE CATIONS

I. Cas des mélanges synthétiques de cations 136

I.1 Cas du mélange Co/Ni 137
I.1.1 Etude analytique 137
I.1.2 Etude du transfert 138
I.2 Mélange Cd/Zn 140
I.2.1 Etude analytique 140
I.2.2 Etude des opérations de transfert sur le mélange Cd/Zn 142
I.3 Cas du mélange Cd/Ni 145
I.3.1 Etude analytique 145
I.3.2 Etude du transfert sur le mélange Cd/Ni 146
I.4 Cas du mélange Co/Cd 149
I.4.1 Etude analytique 149

I.4.2 Transfert en mode galvanique 151
I.5 Cas d'un mélange triple de cations : Cd/Co/Ni 153
I.5.1 Etude analytique 154
I.5.2 Transfert du mélange Cd/Co/Ni en triple cellule 155
I.6 Autres mélanges 159
I.6.1 Co/Cu 159
I.6.2 Co/Fe 160
I.6.3 Ni/Fe 161
I.6.4 Zn/Mn 163
I.7 Bilan 167

II. Cas d'effluents industriels 169

II.1 Etude de transfert du déchet réel Ni/Cd 171
II.1.1 Etude analytique 171
II.1.2 Etude de transfert 172
II.2 Mélange de lixiviats d'accumulateurs Li-ions 175
II.2.1 Etude analytique 175
II.2.2 Transfert sur une JET Mo_6S_8 176
II.3 Mélange NiMH de lixiviats d'accumulateurs 178
II.3.1 Etude analytique 178
II.3.2 Transfert du mélange NiMH 179

III. Conclusion générale 181

CHAPITRE 5 : MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES DIFFERENTS CATIONS DANS LA STRUCTURE Mo_6S_8

1ERE PARTIE : ETUDE DE LA DIFFUSION DES CATIONS DANS LA MATRICE PHASE DE CHEVREL

I. Présentation 183

II. Méthodes et Techniques appliquées à la détermination du coefficient de diffusion D du cobalt 184

II.1 Chronoampérométrie 185
II.2 Chronopotentiométrie 188
II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 193
II.3.1 Définition et principe 193
II.3.2 Interprétation des spectres SIE 194
II.3.3 Application de la SIE à l'intercalation de cations dans un réseau hôte Mo_6X_8 ... 198
II.3.4 Les conditions expérimentales et les échantillons 201
II.3.5 Impédance classique à 3 électrodes 202
II.3.6 Microélectrode à cavité MEC 210
II.3.7 Montage à quatre électrodes 214
II.3.8 Bilan 218

III. Extension de la mesure du coefficient de diffusion D aux autres cations 221

IV. Conclusion 224

2EME PARTIE : PROPOSITION D'UN MODELE PRIMAIRE DU MECANISME DE TRANSFERT

I. Etablissement du modèle 227

I.1 Le phénomène de diffusion (gradient de concentration) 227
I.2 Le phénomène de migration 228

II. Application du modèle aux essais expérimentaux et discussion 229

II.1 Application du modèle de transfert basé sur la diffusion dans le gradient de concentration 230

II.2 Application d'un modèle de transfert basé sur la migration dans un gradient de champ électrique 231

III. Approfondissement du modèle de diffusion pour un régime non stationnaire 232

IV. Conclusion 235

CHAPITRE 6 : ELABORATION DE JET MINCES, OPTIMISATION DE LA VITESSE DU TRANSFERT

1ERE PARTIE : ELABORATION DES JETS MINCES

I. Percolation de cristallites 237

II. Protocole de films compacts de Mo_6X_8 (X= S, Se) sur pastilles poreuses .. 238

II.1 Préparation ou réalisation du support poreux 238
II.2 Elaboration de films couvrants de Mo_6X_8 (X= S,Se) 241

III. Conclusion 242

2EME PARTIE : TESTS ET CONTROLES DU TRANSFERT SUR LES JET MINCES

I. Comportement spécifique de différents cations 243

I.1 Etude analytique préliminaire 243
I.2 Transfert électrochimique des différents cations sur JET minces 246
I.2.1 Densité de courant limite en fonction de la nature du cation 246
I.2.2 Effet de la concentration sur les conditions de transfert 249
I.3 Rendement faradique de transfert 250

II. Vérification du comportement des JET minces pour le mélange de cations 253

III. Détermination des coefficients de diffusion 255

IV. Conclusion 258

Conclusion générale 259

Bibliographie 263

INTRODUCTION GENERALE

Le travail de thèse s'inscrit dans le thème gestion de déchets minéraux par voie électrochimique présent au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux depuis sa création. Il concerne la recherche de protocoles électrochimiques pour le traitement d'effluents industriels liquides et de lixiviats de rejets solides.

De nombreux protocoles de gestion et de valorisation de déchets minéraux liquides produits par les industriels sont pratiqués. Citons par exemple la technique de traitement des métaux par précipitation des hydroxydes, ou encore l'extraction par solvant, ou par résines échangeuses d'ions. La limite de tels traitements se trouve dans leur sélectivité vis-à-vis de mélanges de cations, mais aussi de leur mise en œuvre complexe engageant des réactifs chimiques eux-mêmes polluants (solvants).

L'électrochimie est à retenir comme une voie intéressante dans la mesure où son principe actif est l'électron, particule très réactive, non polluante et très modulable. C'est un point particulièrement positif. Il est inversement à constater que l'électron n'est disponible qu'aux interfaces ce qui limite à une surface l'action avec effet d'oxydoréduction et ou d'électrodéposition.

Le projet retenu pur ce travail s'oriente vers un processus original par rapport aux autres techniques de traitement d'électrolyte. Il se fonde sur l'exploitation des propriétés de matrices minérales construites sur des chalcogénures à clusters de molybdène Mo_6X_8 (avec X = S, Se, Te) et connues sous la dénomination phases de Chevrel du nom de leur découvreur à Rennes en 1971. Ces structures constituent des réseaux hôtes pour de nombreux cations. Par la sensibilité électronique des clusters Mo_6 et la mobilité des ions de rayon ioniques inférieur à 1 Å, les phénomènes topotactiques d'insertion-désinsertion sont en réalité dûs au fonctionnement de systèmes redox réversibles diversifiés par la nature du chalcogène et du cation et du stade y d'insertion :

$$Mo_6X_8 + yM^{n+} + yn\ e^- \rightleftharpoons M_yMo_6X_8$$

Ces réactions ont été très largement étudiées pour des opérations de synthèse par chimie douce de nouveaux matériaux binaires ou ternaires. Elles sont en effet valorisables pour leurs propriétés électroniques, catalytiques et utilisables pour le stockage et la restitution de l'énergie électrique. Aucune étude ne s'est cependant adressée à l'exploitation des systèmes réversibles d'insertion pour la mise au point de processus d'extraction de cation sous contrôle électrochimique pour la récupération et la valorisation d'effluents.

Ce point constitue globalement notre objectif, celui d'examiner toutes les potentialités que représentent les phases de Chevrel pour des protocoles d'extraction et de transfert d'ions métalliques en solution aqueuse et d'en tester expérimentalement les applications aux cations pouvant être concernés.

Le premier chapitre du manuscrit est consacré à un rappel bibliographique sur les phases de Chevrel, leurs caractéristiques structurales, leurs propriétés physiques et chimiques.

Le deuxième chapitre à caractère traditionnel présente les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail : techniques électrochimiques et méthodes de caractérisation des solides et solutions.

Le troisième chapitre décrit ou présente le principe du processus envisagé et son étude expérimentale au cas de l'ion cobalt qui constitue tout au long du développement le cation référence.

Le quatrième chapitre développe l'étude expérimentale étendue à tous les cations seuls en premier lieu puis en mélange deux à deux et enfin appliquée au cas d'effluents et lixiviats de l'industrie du recyclage des piles et accumulateurs.

Le cinquième chapitre est consacré à une approche plus fondamentale du processus. Elle concerne la mesure des coefficients de diffusion des différents cations dans les matrices polycristallines utilisées et s'oriente vers une proposition de modélisation du phénomène de transfert des cations dans la jonction.

Un dernier chapitre se porte vers une tentative d'optimisation des vitesses de transfert en testant une nouvelle méthode d'élaboration de matrice à faible épaisseur.

CHAPITRE 1

Etude Bibliographique

Ce chapitre bibliographique est consacré à quelques généralités sur les phases de Chevrel, leurs structures et leurs propriétés.

I. Généralités sur les phases de Chevrel

Les chalcogènures ternaires de molybdène de formule générale $M_y^{n+}Mo_6X_8$ où M est un cation (alcalin, alcalino-terreux, élément 3d, terre rare, Pb, Sn, Cd, Ag….) et X est un chalcogène (S, Se, Te), connus sous le terme de phase de Chevrel, ont été découverts en 1971 par R. Chevrel, M.Sergent et J. Prigent [1]. Ces chalcogènures ont suscité de nombreux travaux compte tenu de leurs propriétés remarquables tant physiques [2,3,4] que chimiques [5,6].

La grande majorité de ces phases de Chevrel est représentée par les sulfures et séléniures (Mo_6S_8 et/ou Mo_6Se_8). La plupart des composés cristallisent dans la symétrie trigonale de groupe spatial R-3 décrite dans un système d'axes hexagonaux ou rhomboédriques.

Selon leur composition (la nature, la taille et la quantité y de cations présents), ces matériaux peuvent présenter des propriétés remarquables comme :

- une supraconductivité à basse température [2,7]
- une coexistence entre ordre magnétique à longue distance et supraconductivité [3],
- une conductivité mixte ionique et électronique permettant la fabrication d'électrodes pour batteries secondaires [6],
- une mobilité des cations, liée au processus d'intercalation et/ou désintercalation pour l'obtention de matériaux métastables ou stables par chimie douce [8,9,10],
- le développement de propriétés catalytiques [11] et une potentialité d'effet thermoélectrique [12,13].

Toutes ces propriétés trouvent leur origine dans la structure cristalline de ces composés. Elle repose sur une charpente de motifs Mo_6X_8 quasi-rigide à l'intérieur de laquelle se développent des canaux tridimensionnels orthogonaux sécants pouvant accueillir les cations M^{n+}. Cette organisation se prête à une réactivité chimique importante que nous avons cherchée à exploiter.

II. Structure générale

II.1 Description des phases de Chevrel

La structure cristallographique des composés de type phase de Chevrel consiste en un empilement d'atomes de molybdène Mo formant des agrégats métalliques encore appelé clusters octaédrique Mo_6 connectés entre eux par des liaisons fortes métal-métal.

De nombreux travaux sur les composés phases de Chevrel (de type $Ni_2Mo_6S_8$ et $PbMo_6S_8$), ont permis de montrer que ces matériaux comportent des motifs Mo_6L_{14} où L désigne un ligande chalcogène ou halogéne [14].

Pour décrire la structure générale des phases de Chevrel, il est plus simple de la présenter à partir du motif moléculaire Mo_6L_{14} (l'unité de base non condensée de la structure) où les six atomes de Mo forment un cluster octaédrique légèrement distordu. Cette agrégat Mo_6 est entouré de 14 ligandes L dont 8 ligandes internes notés L^i et 6 ligandes terminaux externes ou apicaux notés L^a (Figure 1).

Dans les chalcogènures, chaque cluster Mo_6 posséde 2 ligandes internes propres, 6 L^{i-a} internes partagés avec six molybdènes voisins et six ligandes externes (L^{a-i}) appartenant à six motifs voisins. Cependant, le motif Mo_6L_{14} se condense progressivement par mise en commun de ligands. Ainsi, lors de la condensation, on passe de motifs isolés $(Mo_6L_{6/2}{}^{i-a}\ L_2{}^{i})L^{a-i}{}_{6/2}$ [15] à des composés dans lesquels les motifs sont reliés entre eux. Donc douze de ces ligandes (6 internes et 6 externes) sont communs à six clusters Mo_6 voisins, soit 8 ligandes (12/2 + 2) par agrégat métallique. Dans les phases de Chevrel, la condensation est très importante et fait qu'il n'y a plus de ligands terminaux L_a, on accède donc au motif Mo_6L_8 (Figure 2).

Dans le système hexagonal-rhomboédrique de groupe spatial R-3, le molybdène occupe une position cristallographique générale 6f (les six molybdènes étant donc équivalents), tandis que le chalcogène se situe sur deux positions cristallographiques différentes (Figure 3):

- une position générale 6f autour de l'axe ternaire pour les chalcogène périphériques (notés X(1)),
- une position particulière 2c située sur l'axe ternaire pour les deux chalcogènes axiaux (notés X(2)).

Le motif Mo_6X_8 est inscrit dans une maille rhomboédrique et subit un basculement d'environ 25° autour de l'axe ternaire de la maille (Figure 4). Cette rotation est due au partage des six ligands du motif Mo_6X_{14} avec les six clusters adjacents. Il concerne le partage de chalcogènes entre différents clusters qui implique des liaisons Mo-X, et des liaisons Mo-Mo intercluster (Figure 5). Le molybdène est en site pyramidal à la base carrée de chalcogène et échange une liaison faible avec le molybdène du motif voisin.

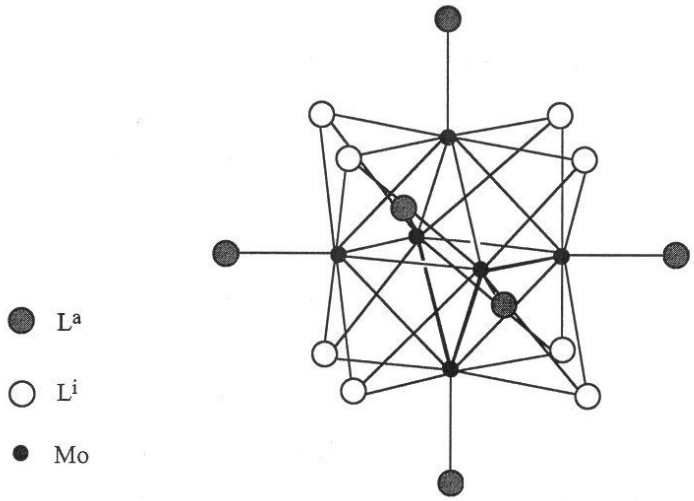


Figure 1 : Représentation du motif Mo_6L_{14}

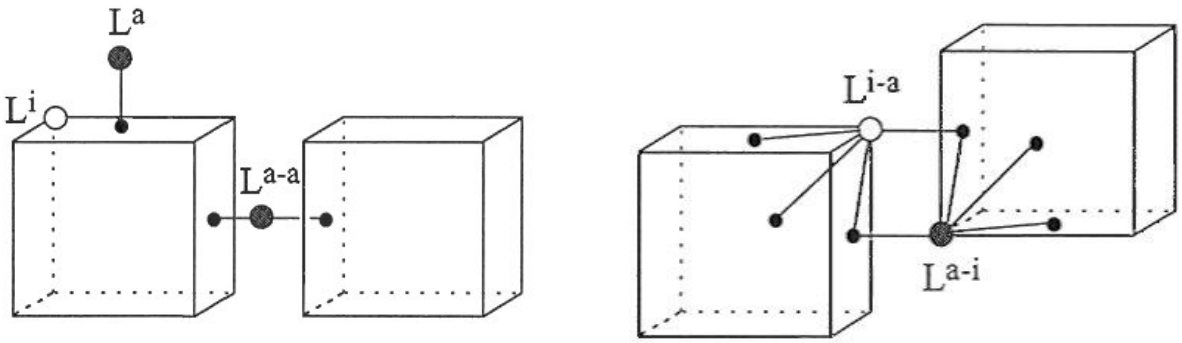


Figure 2 : Condensation des motifs Mo_6L_{14}

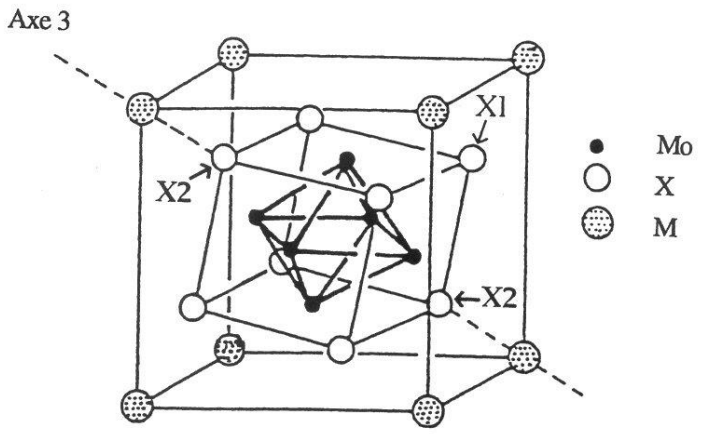


Figure 3 : Représentation des chalcogènes X (1) et X (2)

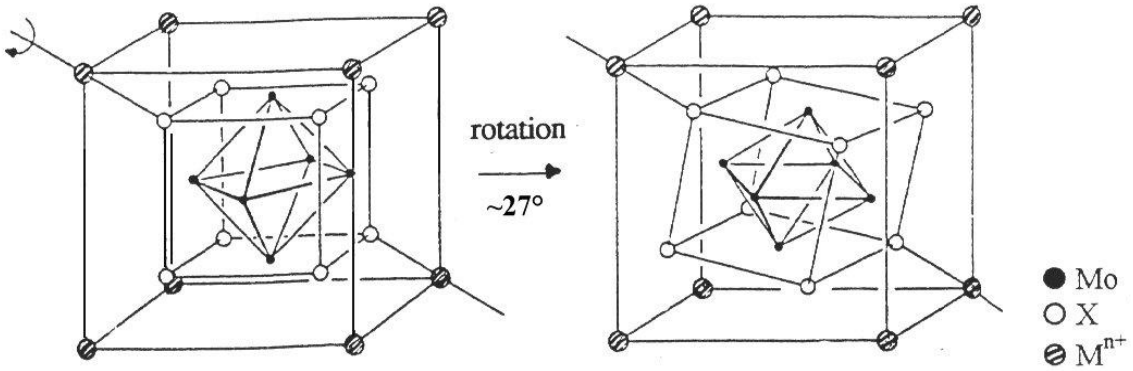


Figure 4 : Basculement des motifs Mo_6X_8 d'environ 25° autour de l'axe ternaire.

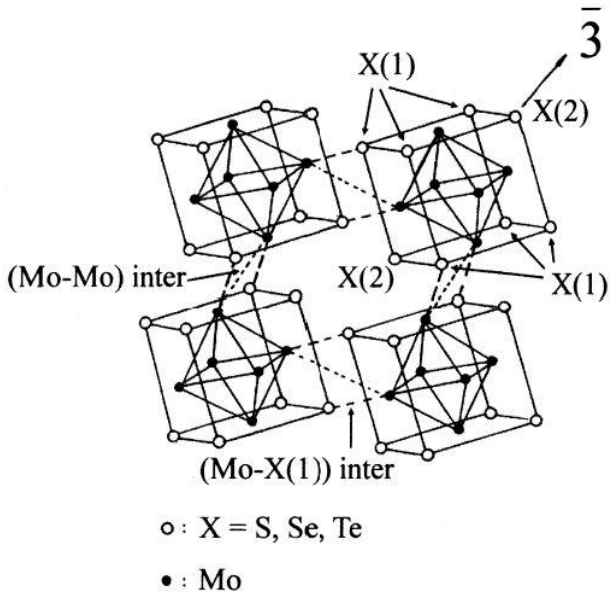


Figure 5 : Arrangement des motifs Mo_6X_8, visualisation des liaisons (Mo-Mo) interclusters et (Mo-X) intermotifs.

II.2 Sites cationiques d'accueil

L'organisation des entités Mo_6X_8 génère des canaux tridimensionnels sécants le long des axes rhomboédriques (Figure 6 b) qui permettent aux cations M^{n+} de s'y loger.

La projection de la structure sur le plan hexagonal (11-20) fait apparaître une structure où coexistent deux sous réseaux (Figure 6 a et b):

- un sous-réseau métallique dû à la présence de cluster octaédrique de molybdène Mo_6,
- un sous-réseau anionique constitué par un cube de chalcogène X_8 dans lequel est inscrit le cluster octaédrique Mo_6 et définissant ainsi les tunnels tridimensionnels contenant les sites 1 et 2 pouvant être occupés par des cations M^{n+}.

L'agencement des atomes de chalcogène X génère à l'intérieur de ces tunnels, trois cavités pseudo-cubiques différentes (Figure 6 b) :

- le site 1, à l'origine de la maille rhomboédrique (0, 0, 0), est une cavité formée (constituée) par huit chalcogène (8X, dont six X(1) et deux X(2)) appartenant à huit motifs Mo_6X_8 différents.
- le site 2, localisé en (1/2, 0, 0 ; 0, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 0) (symétrie ponctuelle -1), est une cavité formé par huit chalcogènes (six X(1) et deux X(2)) appartenant à 4 motifs Mo_6X_8 différents.
- le site 3, localisé en (1/2, 1/2, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2) (symétrie ponctuelle -1), est une cavité formée par huit chalcogènes appartenant à deux motifs Mo_6X_8 voisins et contenant toujours six X(1) et deux X(2). Ce site contient des liaisons faibles Mo-Mo interclusters et des liaisons fortes Mo-X intermotifs.

Les sites 1 et 2 peuvent être occupés par les cations M^{n+}. Le mode de distribution d'occupation des cations dans ces sites constitue la différence structurale essentielle dans cette famille $M_y^{n+}Mo_6X_8$.

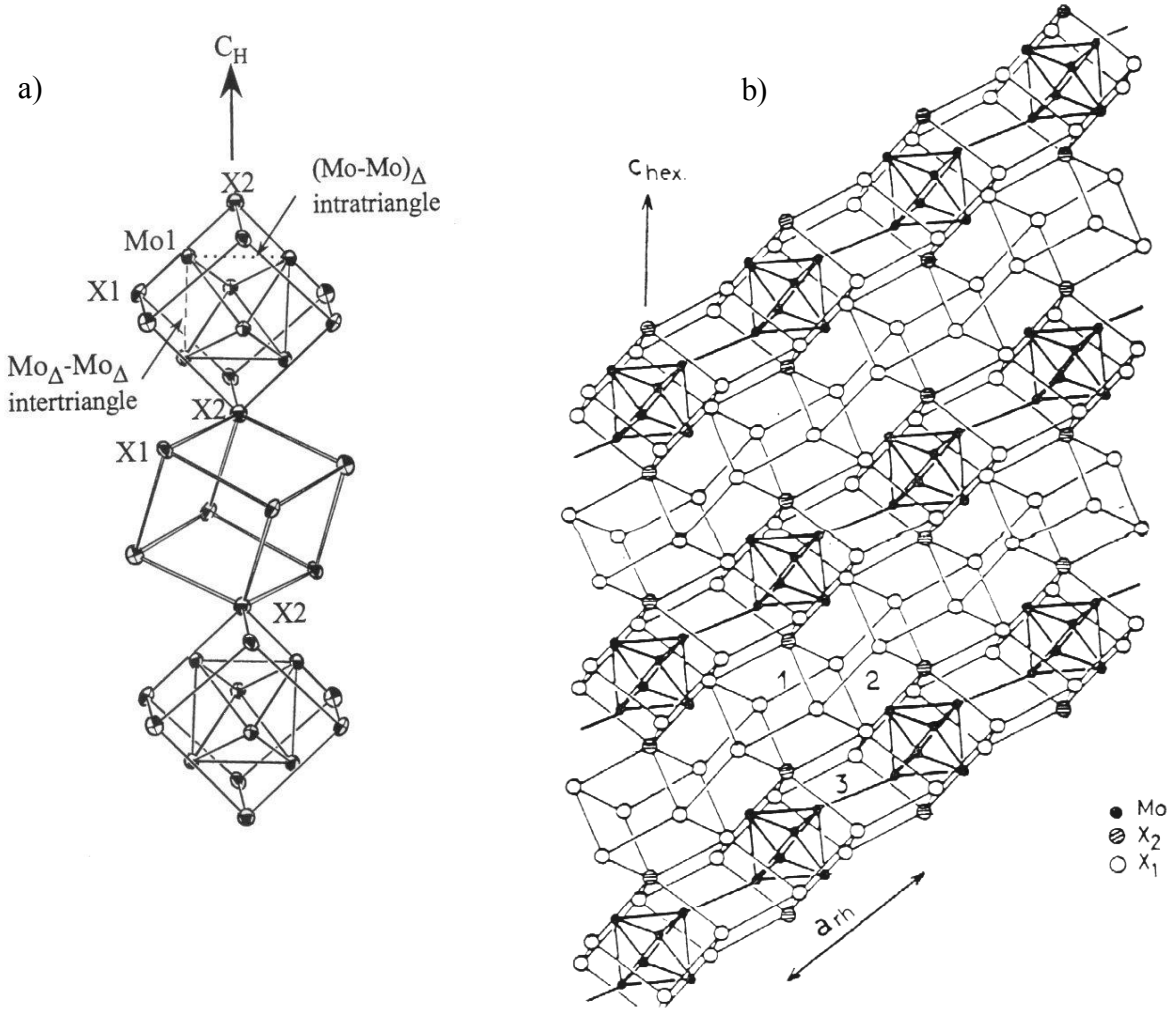


Figure 6 : a) Visualisation des distances intraclusters,

b) Projection sur le plan (11-20) du repére hexagonal, structure hôte Mo_6X_8. Visualisation des trois différentes cavités.

1. Site origine occupé par les gros cations.
2. Site occupé par les petits cations dans les canaux parallèles aux axes rhomboédriques.
3. Liaison intercluster

II.3 Mode d'occupation des sites

II.3.1 Occupation des sites cationiques

Seuls les sites 1 et 2 peuvent être occupés par les cations, alors que le site 3 qui assure les liaisons interclusters Mo-X et Mo-Mo permettant la condensation des phases de Chevrel, ne peut se prêter à l'accueil d'un cation.

L'occupation de ces sites par un cation dépend de sa taille: il peut occuper soit le site 1, soient les sites 1 et 2 simultanément (Tableau 1). Une classification arbitraire consiste à séparer les composés en deux catégories en fonction de la taille du cation, c'est-à-dire selon que le rayon ionique soit supérieur ou inférieur à 0,1 nm (1 Å). Nous distinguons ainsi deux cas :

- les petits cations
- les gros cations

Cette classification est illustrée par la courbe de variation de l'angle rhomboédrique α_{Rh} en fonction de la délocalisation des cations établie par Yvon et al en 1979 [16]. Il s'agit de suivre la délocalisation des cations dans les tunnels vacants des phases de Chevrel, c'est à dire la distance du cation M^{n+} à l'origine du pseudocube X_8 (site 1) (origine de la maille rhomboédrique) pour un certain nombre de phases de Chevrel $M_yMo_6X_8$ (X= S, Se) (Figure 7).

	Composés	Localisation	Cavités occupées
GROS CATIONS	$PbMo_6X_8$ $AgMo_6X_8$ $TRMo_6X_8$	Cation quasi localisé Cation quasi localisé Cation localisé	1 1 1
INTERMEDIAIRES	$InMo_6S_8$ $Pd_{1,6}Mo_6S_8$ $Mo_{1,18}Mo_6S_8$	Cation délocalisé	1 1 1
PETITS CATIONS	$Ni_yMo_6S_8$ $Cu_yMo_6X_8$ $Ni_yMo_6Se_8$	Cation délocalisé	1 et 2 1 et 2 2

Tableau 1 : Occupation des sites par les cations pour différentes Phases de Chevrel.

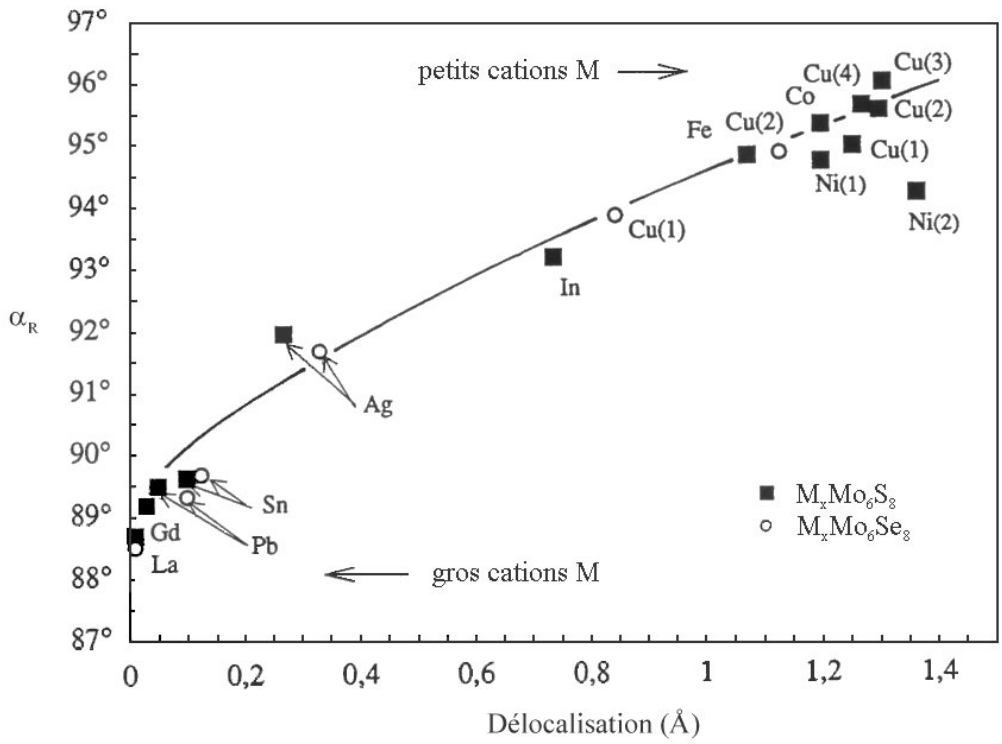


Figure 7 : Délocalisation des cations en fonction de l'angle rhomboèdrique α_{Rh} de la maille $M_xMo_6X_8$ [16].

Ce graphe confirme une délocalisation des gros cations très faible voir négligeable pour les terres rares, le plomb Pb et l'étain Sn. Elle est un peu plus significative pour l'argent Ag, puis elle augmente progressivement jusqu'à l'indium In. Au delà, la délocalisation devient importante et caractérise très nettement le domaine des petits cations.

II.3.2 Cas des composés à gros cations

Tous les composés $M_yMo_6X_8$ (X= S, Se et M= gros cations Sn^{2+}, Pb^{2+}) cristallisent dans le système hexagonal-rhomboédrique (R-3). L'angle rhomboédrique α_{Rh} varie entre 88 à 92°, selon le faible degré de délocalisation du cation (Figure 7).

Les gros cations (Ag, Pb, Sn, terres rares….) sont exclusivement situés dans le site cubique c'est-à-dire dans la cavité 1 à l'origine de la maille rhomboédrique (0, 0, 0) (position 1a) (Figure 8 a).

Ces composés présentent une stœchiométrie généralement voisine de y~1. Citons le cas du cation Ag^+ ($AgMo_6S_8$ α_{Rh}= 92°) où la délocalisation du cation par rapport au centre de la cavité 1 est de 0,3 A [16]. Ce cation délimite la frontière fictive (par son paramètre α_{Rh}= 92°) entre les gros et les petits cations dans la famille des phases de Chevrel (Figure 7).

II.3.3 Cas des composés à petits cations

Les phases de Chevrel à petits cations tels que Cu^{2+}, Li^+, Co^{2+}…. possèdent un angle rhomboédrique supérieur à 92° (généralement compris entre 92° et 96°). Ainsi les petits cations peuvent occuper simultanément et partiellement les cavités 1 et 2, sur deux positions générales 6f :

- une première position 6f donnant six positions équivalentes à l'intérieur de la même cavité 1,
- l'autre position 6f correspond à six positions équivalentes dans six cavités 2 différentes, c'est-à-dire une position équivalente par cavité 2

De plus, la cavité 2 présente à l'origine (1/2, 0, 0 ; 0, 0,1/2 ; 0,1/2,0) un centre d'inversion -1 qui réduit le nombre de positions équivalentes 6f à 2 dans la cavité 2 (Figure 8 b). La délocalisation du cation par rapport à l'origine de X_8 est alors importante et le nombre de petits cations varie beaucoup.

D'une manière générale, l'occupation des canaux par les petits cations se fait d'abord préférentiellement dans la cavité 1 centrée à l'origine de la maille rhomboédrique et aussi avec une forte délocalisation. Puis la cavité 2 se remplit en fonction de la quantité de cations. Cette occupation partielle des sites cationiques conduit à des composés non stœchiométriques $M_yMo_6X_8$ pour lesquels y est très variable (illustration extrême, les phases de Chevrel cuivrés, où le taux de cuivre y peut être compris entre 0 et 4).

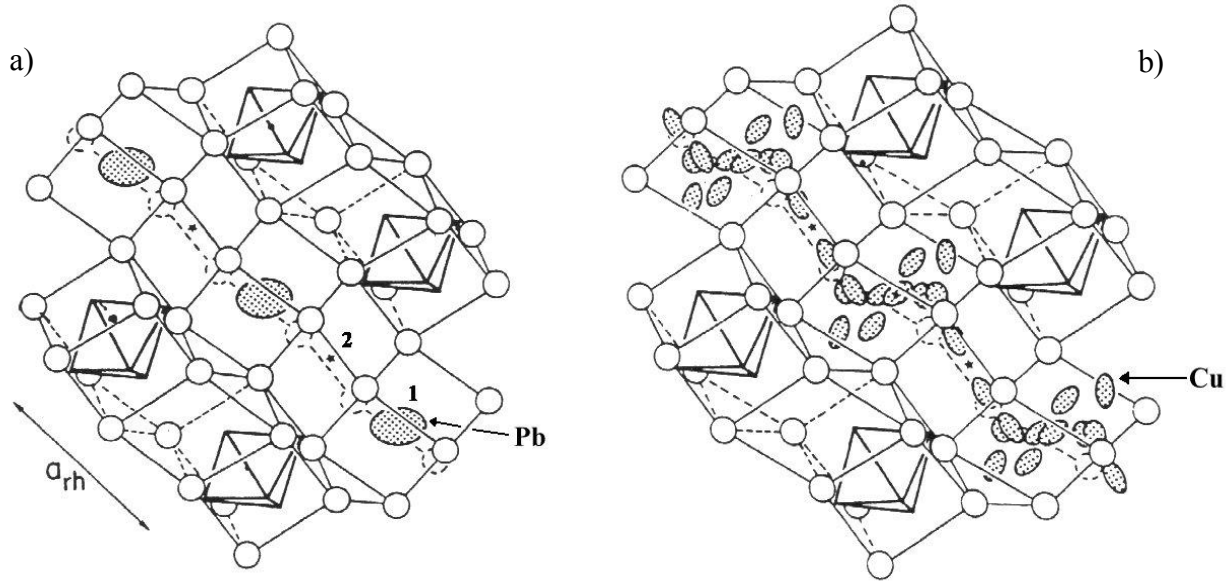


Figure 8 : Répartition des cations dans la structure hôte Mo_6X_8

a) cas des gros cations : exemple du plomb

b) cas des petits cations : exemple du cuivre

III.3.2.1 Description générale de l'occupation des cavités par les petits cations

a) Occupation simultanée des deux cavités :

Pour illustrer, l'occupation simultanée des cavités 1 et 2 nous nous sommes intéressés aux cas du cuivre et du lithium.

- **Cas des phases au cuivre :**

- $Cu_yMo_6S_8$:

De nombreuses études structurales sur monocristaux ont été effectuées dans le cas du solide $Cu_yMo_6S_8$ [17]. D'après les travaux Yvon et al [17], il en ressort que le cuivre n'occupe pas les mêmes cavités selon son taux y dans la phase (Figure 9). En étudiant avec précision les valeurs obtenues, on constate que les atomes de cuivre dans la phase $Cu_{1,8}Mo_6S_8$ occupent des sites tétraédriques déformés (Figure 11 a), essentiellement localisés dans la cavité 1 (taux d'occupation $\tau_{Cu}(1) \sim 0,26$), formant quasiment un anneau hexagonal et occupent très faiblement la cavité 2

($\tau_{Cu}(2) \sim 0,04$). Ainsi lorsque la concentration en cuivre dans $Cu_yMo_6S_8$ (pour y>1,8) augmente, l'occupation de la cavité 2 croit régulièrement alors que celle de la cavité 1 est quasi constante.

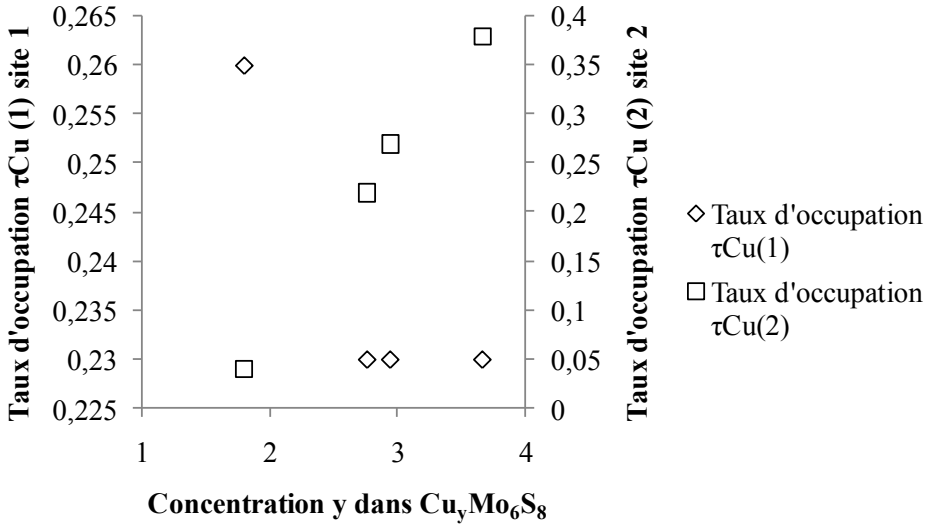


Figure 9 : Taux d'occupation cationique des sites 1 et 2 dans $Cu_yMo_6S_8$ [17].

- $Cu_yMo_6Se_8$:

Comme pour l'analyse du solide $Cu_yMo_6S_8$, trois structures sur monocristal ont été étudiées dans la solution solide $Cu_yMo_6Se_8$ [16]. De la même manière, les taux d'occupation des deux cavités sont représentés dans la Figure 10.

De façon similaire aux sulfures (de la même manière que les sulfures), les atomes de cuivre occupent tout d'abord le site 1 pour de faibles taux en Cu (y<1). Puis le taux de cuivre reste constant sur le site 1 ($\tau_{Cu} \sim 0,16$) alors que la concentration en Cu dans la cavité 2 croît. Contrairement aux sulfures, le taux d'occupation du cuivre dans le site 1 est plus faible ce qui explique la saturation en cuivre plus rapide dans les séléniés.

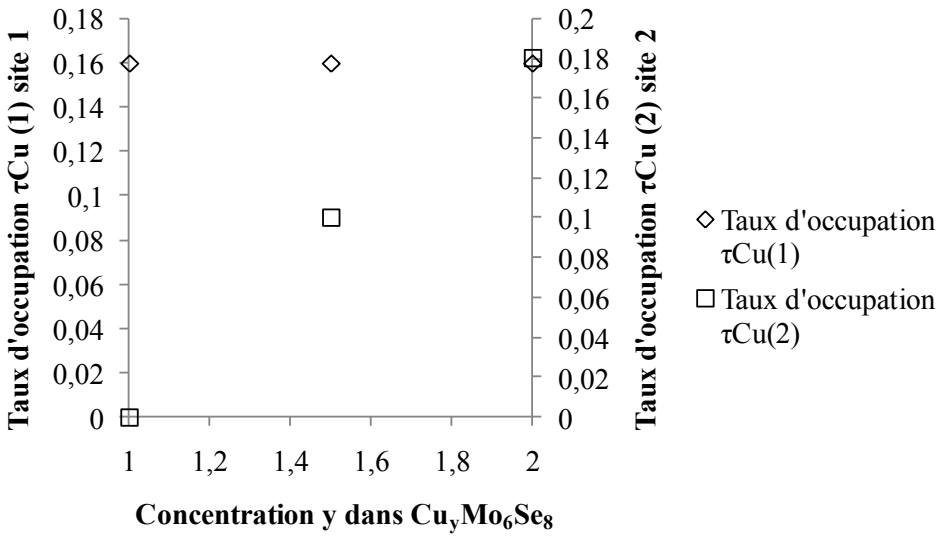


Figure 10 : Taux d'occupation cationique des sites 1 et 2 dans $Cu_yMo_6Se_8$ [16].

- $Cu_yMo_6S_xSe_{8-x}$:

L'étude de ce composé a été réalisée sur des monocristaux ayant un taux de cuivre fixe (y~2,5) [18]. Cette analyse a permis de montrer que les taux d'occupation des sites 1 et 2 par le cuivre varient faiblement selon le rapport S/Se et sont du même ordre de grandeur, respectivement 0,20 et 0,23.

- **Cas du lithium:**

Concernant le cas du lithium, les structures connues sont celles de $Li_{3,3}Mo_6S_8$ et $Li_{3,2}Mo_6Se_8$ (Figure 11 b). Ces phases ont été déterminées par analyse des profils de raies (Rietveld) par diffraction des neutrons [19].

- $Li_{3,3}Mo_6S_8$:

Dans la structure de sulfure, les atomes de lithium forment un octaèdre très aplati. Ils occupent les deux sites avec une faible occupation pour le site 1 de 0,123, tandis que dans le site 2 l'occupation est beaucoup plus élevée 0,427.

- $Li_{3,2}Mo_6Se_8$:

Concernant le composé sélénié, les six positions équivalentes occupées par le lithium dans la cavité 1 forment un hexagone plan analogue aux anneaux de cuivre dans $Cu_yMo_6S_8$.

De la même manière, le taux d'occupation du site 1 est encore plus faible (0,07) que pour la phase soufrée, alors que celui du site 2 est élevée (0,46). On constate que les atomes de lithium se placent préférentiellement sur le site 2. Il faut aussi noter que dans la phase $Cu_{3,66}Mo_6S_8$, nous retrouvons ce phénomène c'est-à-dire que les atomes de Cu occupent également préférentiellement le site 2, mais dans des proportions moindres.

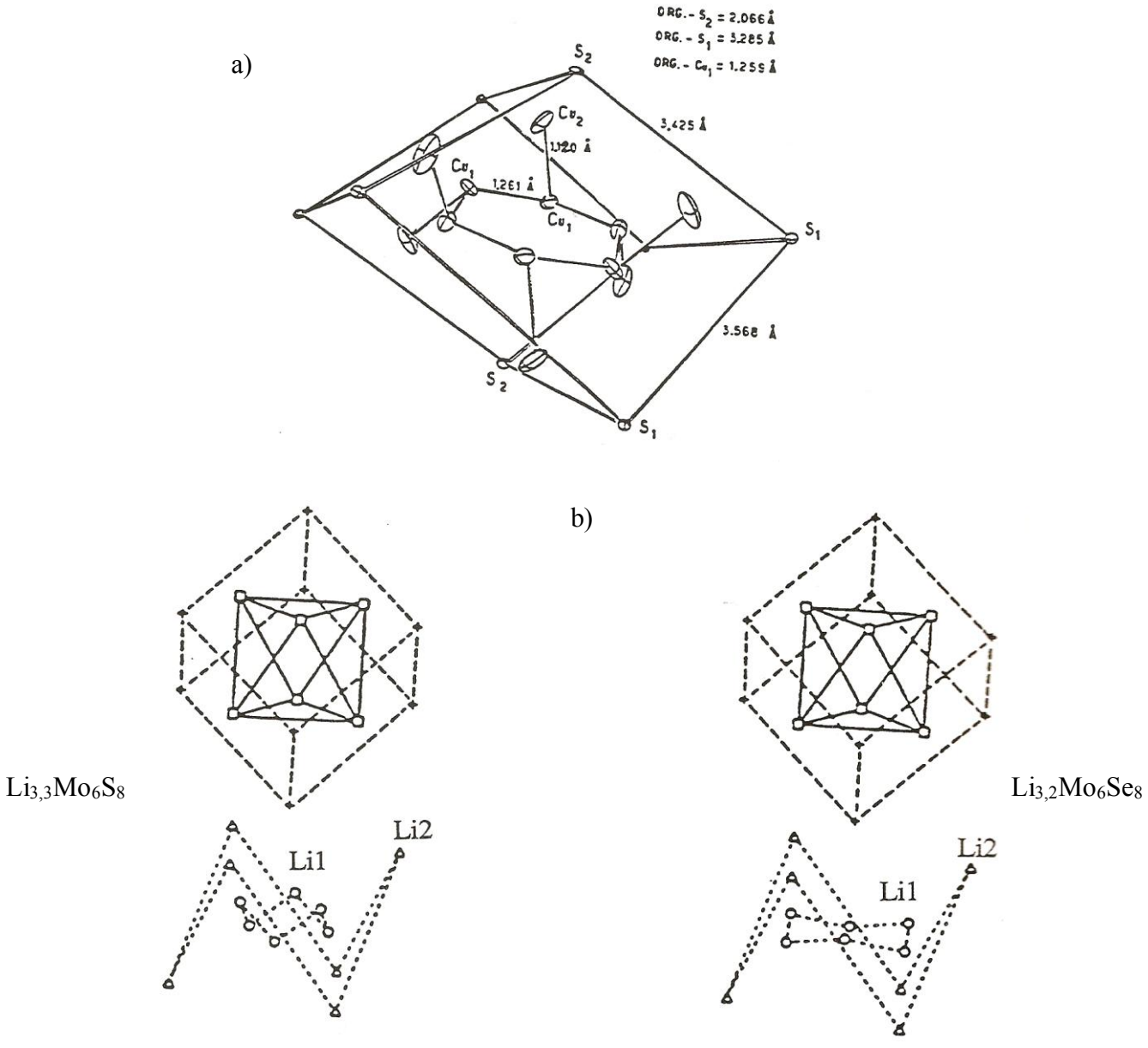


Figure 11 : a) Occupation des cavités 1 et 2 par les ions Cu^+ dans $Cu_{1,8}Mo_6S_8$ [17]

b) Sites cationiques du lithium dans $Li_xMo_6X_8$ (X= S, Se) [19]

b) Occupation unique de la cavité 1:

L'occupation unique de la cavité 1 est rencontré pour de faibles taux de cations c'est-à-dire une occupation quasi nulle de la cavité 2 (cas du $Cu_{y \leq 1,8}Mo_6S_8$ et aussi du $Cu_1Mo_6Se_8$). Mais elle peut aussi résulter d'une transition structurale rhomboédrique - triclinique à basse température ou au dessus de l'ambiante selon le composé et sa stœchiométrie.
Pour illustrer ce phénomène, différents cas de cation vont être énumérés :

- $Cu_{1,8}Mo_6S_8$:

Le composé de stœchiométrie particulière $Cu_{1,8}Mo_6S_8$, de symétrie rhomboédrique subit une transition à basse température, sa symétrie devient triclinique (Figure 12 a) [20].

- $Fe_2Mo_6S_8$:

Ce même phénomène est observé pour le cas du composé $Fe_2Mo_6S_8$ (Figure 12 b). Ce composé est de symétrie triclinique à température ambiante et l'ion fer occupe des positions atomiques analogues de celles du cuivre à basse température [21]. Il est à noter que l'ion fer est entouré de cinq atomes de soufre contre quatre pour l'ion cuivre.
A température plus élevées, le composé devient de symétrie rhomboédrique avec l'occupation des sites 1 et 2 par les atomes de Fe analogue aux structures $Cu_yMo_6S_8$ à température ambiante. Pour des teneurs plus faibles en fer, les composés sont de symétries rhomboédriques à température ambiante. (exemple: $Fe_{1,32}Mo_6S_8$ [22]), la transition structurale ayant lieu pour des températures inférieures à l'ambiante [23, 24].

- $Cr_yMo_6S_8$:

En revanche quelle que soit la valeur de la teneur en chrome y, les composés $Cr_yMo_6S_8$ sont tous triclinique à température ambiante et ont une structure voisine à celle de $Fe_2Mo_6S_8$ triclinique.
Cependant, il existe des phases de symétrie hexagonale-rhomboédrique à haute température soit à température ambiante, si l'on substitue des atomes de sélénium aux atomes de soufre pour certaines teneurs en chrome de composés de type $Cr_yMo_6S_{8-X}Se_X$ [25, 26].

- Cas de l'indium :

Les travaux réalisés par Tarascon sur les phases sulfoséléniées $InMo_6S_XSe_{8-X}$ en 1985 [27] ont montré que le degré d'oxydation de l'indium reste encore mal défini et semble de valence mixte dans les phases de Chevrel.

Dans le cas de la phase $InMo_6S_8$ [16], les atomes d'indium décrivent un hexagone quasi plan autour de l'origine du site 1 (Figure 12 c). Pour ce composé stœchiométrique (y~1), les atomes d'indium occupent le site 1 et traduisent la valeur élevée de l'angle rhomboédrique (93,02°). Ceci induit ainsi la notion de petits cations. Dans ce cas, le degré d'oxydation de l'indium semble être de +3.

- $InMo_6Se_8$:

Contrairement à $InMo_6S_8$, le composé sélénié $InMo_6Se_8$ présente plutôt un angle rhomboédrique de α_{Rh}= 89° ce qui correspond à une phase à gros cations, l'indium étant localisé à l'origine (0, 0, 0) du site 1 [28]. Ceci implique que l'indium est monovalent.

- Cas du palladium :

Le composé connu est $Pd_{1,6}Mo_6S_8$ [29]. Cette structure est originale, du fait que les atomes de palladium occupent les six positions équivalentes dans le site 1 décrivant ainsi un octaèdre très aplati (Figure 12 d). Cependant ce composé ne respecte pas le modèle de délocalisation cationique proposé par les travaux d'Yvon (Figure 7).

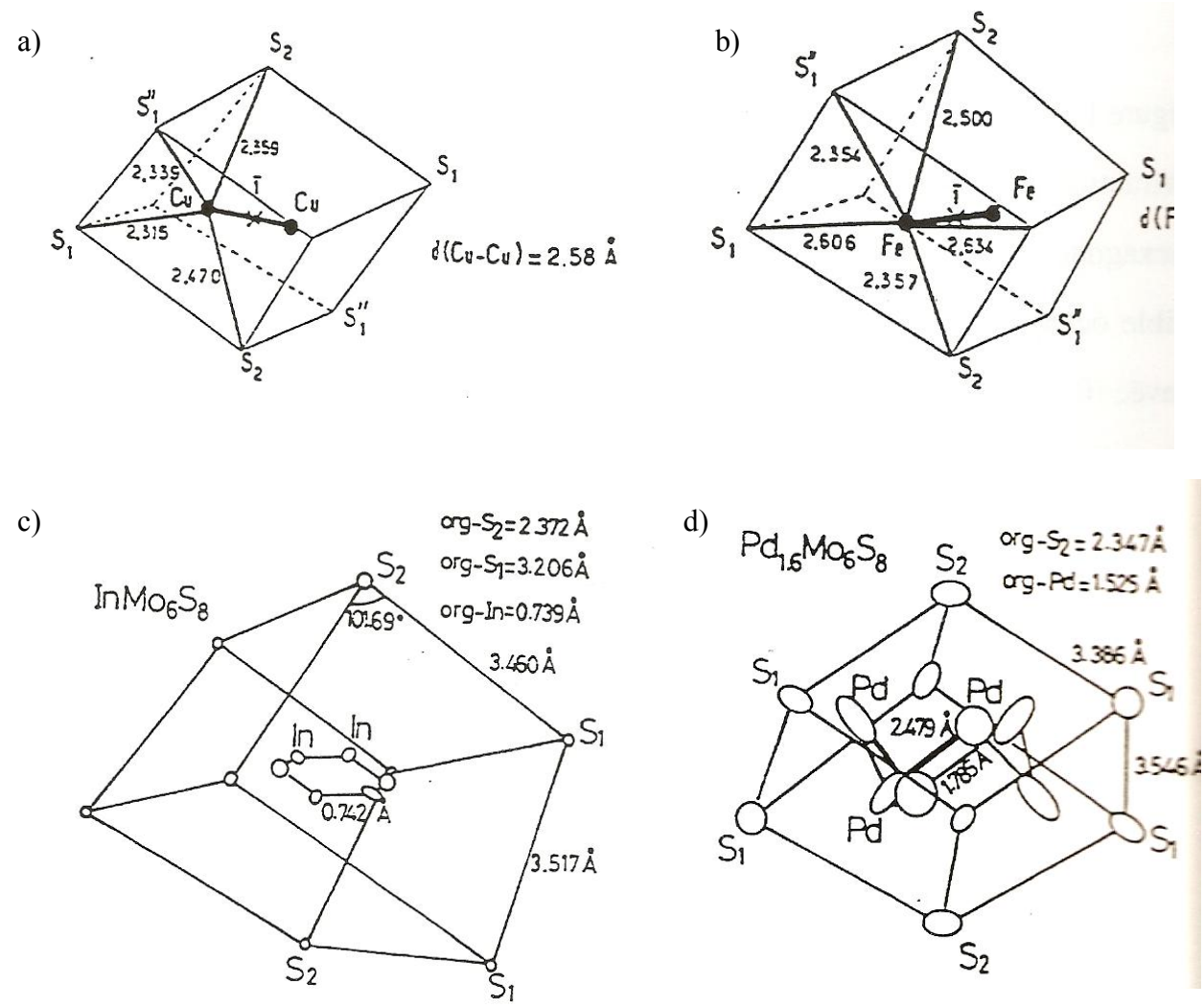


Figure 12 : a) Occupation cationique dans $Cu_{1,8}Mo_6S_8$ à basse température : haltère Cu-Cu dans la cavité 1 [20]

b) Occupation cationique dans $Fe_2Mo_6S_8$ à température ambiante : haltère Fe-Fe dans la cavité 1 [21]

c) Modèle d'occupation cationique de la cavité 1 dans $InMo_6S_8$ [16]

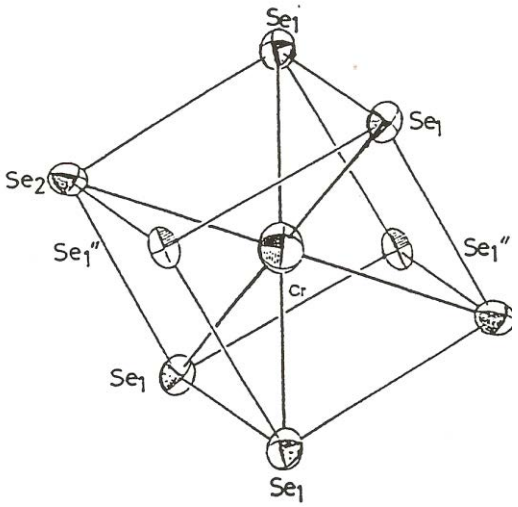
d) Modèle d'occupation cationique de la cavité 1 dans $Pd_{1,6}Mo_6S_8$ [29]

c) Occupation unique de la cavité 2:

La structure du composé $CrMo_6Se_8$ [30] possède un caractère intéressant du fait de sa symétrie triclinique. Mais aussi du faite que le chrome occupe uniquement une des trois positions particulières (1/2, 0, 0) origine du site 2 dans un environnement octaédrique d'atomes de sélénium (Figure 13 a).

Dans le cas du composé $Ni_yMo_6Se_8$, il est à noter que seule la structure $Ni_{0,66}Mo_6Se_8$ a été résolue sur monocristal [31]. Cette structure $Ni_{0,66}Mo_6Se_8$ est de symétrie triclinique et les atomes de nickel occupent le site 2 (Figure 13 b).

a)



b)

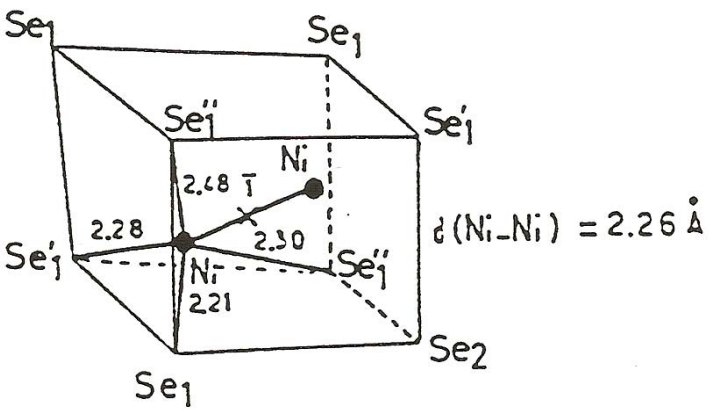


Figure 13 : a) Modèle d'occupation cationique de la cavité 2 dans $CrMo_6Se_8$ (localisation du Cr en (1/2, 0, 0)) [30]

b) Modèle d'occupation cationique de la cavité 2 dans $Ni_{0,66}Mo_6Se_8$ [31]

Le Tableau 2 récapitule les modes d'occupation des différents cations dans les phases de Chevrel sulfurées et séléniées (précédemment décrites).

a) Sulfures

	Gros cation	Petits cations								
	TR, Pb, Sn, Ag….	In y~1	Cu 0 < y ≤ 4	Ni 0 < y ≤ 2	Li 0 < y ≤ 4	Fe y = 4	Fe y = 1,32	Cr 0 < y ≤ 2	Pd y = 1,6	Mo y = 1,18
Cavité 1	(0, 0, 0)	(x, y, z)	(x, y, z)	(x, y, z)	(x, y, z)	haltère	(x, y, z)	haltère	(x, y, z)	(x, y, z)
Cavité 2			(x, y, z)	(x, y, z)	(x, y, z)		(x, y, z)			
Symétrie	R-3	R-3	R-3	R-3	R-3	P-1	R-3	P-1	R-3	R-3

b) Séléniures

	Gros cation	Petits cations					
	TR, Pb, Sn, Ag y = 1	In y = 1	Cu 0 < y ≤ 2,8	Ni y = 0,66	Li 0 < y ≤ 4	Fe y = 4	Cr y = 1
Cavité 1	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(x, y, z)		(x, y, z)		
Cavité 2			(x, y, z)	haltère	(x, y, z)	haltère	(1/2, 0, 0)
Symétrie	R-3	R-3	R-3	P-1	R-3	P-1	P-1

Tableau 2 : Mode d'occupation cationique dans les phases de Chevrel à petits cations et à gros cations: a) sulfures $M_yMo_6S_8$, b) séléniures $M_yMo_6Se_8$

II.3.2.2 Domaine d'existence des solutions solides $M_y^{n+}Mo_6X_8$

L'existence des solutions solides $M_yMo_6X_8$ dépend de la nature du cation et du chalcogène, ainsi que du mode de synthèse. Ces phases cristallisent dans le système hexagonal rhomboédrique R-3. Pour illustrer nos propos, nous choisissons le cas d'un cation monovalent le cuivre et d'un cation divalent le nickel.

Dans la phase $Cu_yMo_6S_8$ où y varie de 0 à 4. Pour des taux de cuivre inférieurs à 1,8, les composés sont obtenus seulement par intercalation à basse température (T ≤ 470°C) dans le binaire Mo_6S_8 [23,55]. Au-delà de cette valeur, les composés peuvent être synthétisés à haute température à partir des éléments Mo°, Cu° et MoS_2.

Les phases séléniées $Cu_yMo_6Se_8$ sont obtenues à haute température, et le taux de cuivre varie entre 0 et 2,8 [16]. Ces phases sont beaucoup moins riches en cuivre que les sulfures. En effet, la solution solide peut commencer à partir de y~0 puisque le binaire Mo_6Se_8 est stable thermodynamiquement.

Le cas du solide $Ni_yMo_6S_8$ où le taux de nickel y est compris entre 0 et 1,32, est obtenu par insertion à basse température dans le binaire Mo_6S_8. Certains composés ayant un taux de nickel compris entre $1,32<y<2$ et étant stables thermodynamiquement peuvent être synthétisés à haute ou basse température.

Le solide séléniée $Ni_yMo_6Se_8$ est beaucoup plus complexe que la phase sulfurée puisqu'il existe deux domaines de phases rhomboédriques pour $0 < y < 0,6$ et $1,2 < y < 1,6$ encadrant un domaine de symétrie triclinique $0,6 < y < 1,2$ [24,55].

III. Propriétés des phases de Chevrel

III.1 Propriétés Physiques

Depuis la découverte de leurs propriétés supraconductrices par B.Matthias [2], les composés $M_xMo_6X_8$ ont fait l'objet de nombreux travaux en raison de leurs caractéristiques physiques particulièrement intéressantes.

Les propriétés physiques majeures de ces composés sont :

- la supraconductivité,
- le transfert de charge : la structure d'accueil Mo_6S_8 est capable d'accepter un nombre variable d'électron de valence (VEC) compensé par les charges de cation.

Le VEC et la nature du cation modifient les propriétés physiques telles que la température de transition qui définit le supraconducteur (Tableau 3) [32,33].

Composé	VEC	T_C (K)
Mo_6S_8	20	1,8
$NaMo_6S_8$	21	8,6
$PbMo_6S_8$	22	15,2
$Cu_{1,8}Mo_6S_8$	21,8	10,8
$Cu_{3,5}Mo_6S_8$	23,6	6,4
$LaMo_6S_8$	23	6

Tableau 3 : Variation de la température critique selon la nature et la quantité de cation insérée.

Nous pouvons aussi citer d'autres propriétés physiques telles que le champ critique exceptionnel et la coexistence possible entre supraconductivité et ordre magnétique [34,35].

III.1.1 Transfert de charge : concentration en électron de valence (VEC) et structure électronique

Les phases de Chevrel sont caractérisées par leur capacité d'accepter un nombre variable d'électron de valence (VEC).

En effet, il existe un transfert des électrons de valence (ou charge) du métal M vers l'agrégat Mo_6. Ce transfert permet de déterminer un nombre d'électron de valence par cluster Mo_6 ou VEC : valence Electron Concentration, dont la valeur dépend de la quantité (ou concentration) de cation inséré et de l'état d'oxydation.

Le degré d'oxydation formel du chalcogène est de -2 et l'élément M est à l'état M^{n+} [16]. De plus, on constate que le caractère plus covalent observé pour les phases séléniures et tellures, entrainent pour ces deux composés l'introduction d'un facteur correctif au niveau de leur degré d'oxydation formel dans les calculs de VEC.

Ce VEC est calculé de la manière suivante [16,17] : on ajoute le nombre d'électron de valence du cation inséré aux électrons de valence du molybdène, puis on retranche le nombre d'électron nécessaires pour remplir l'octet du chalcogène c'est à dire arriver au niveau de Fermi avec le nombre d'électron nécessaires.

Pour ainsi illustrer le calcul de VEC, l'équation (X) présente l'exemple de Mo_6S_8 et Mo_6Se_8,

- Mo_6S_8

  Mo $6 \times 6 = 36$

  S $-8 \times 2 = 16$

  20

- Mo_6Se_8

  Mo $6 \times 6 = 36$

  Se $-8 \times (2 - 0{,}125) = 15$

  21

On constate que la covalence des séléniures est donc plus forte que dans le cas des sulfures et la charge formelle des atomes de sélénium (2-0,125= 1,875) est plus faible.

Le VEC peut varier de 20 e^-/Mo_6 (exemple : Mo_6S_8) à 24e-/Mo_6 (exemple : $Cu_4Mo_6S_8$ ou $ThMo_6S_8$) (Tableau 4) [16,36]. De nombreuses études théoriques sur la structure électronique des phases de Chevrel sulfurées ont été menées [16,37,38]. Les calculs de structure de bandes sur les composés ternaires sulfurés ont montré que la bande de conduction est principalement composée d'orbitales 4d liantes du molybdène [37,39].

De cette étude, il en ressort que plus la concentration en électron de valence sur le cluster est élevée, plus le molybdène tend vers l'état II (et le VEC vers 24 e^-/Mo_6), les électrons remplissant la bande et les liaisons Mo-Mo deviennent des « liaisons simples » et plus fortes, et donc, plus l'octaèdre est petit [37,40].

Eléments	Mo_6S_8	$NaMo_6S_8$	Mo_6Se_8	$PbMo_6S_8$	$LaMo_6S_8$	$Re_4Mo_2S_8$	$Cu_4Mo_6S_8$	$ThMo_6S_8$
e^-/Mo_6	20	21	21	22	23	24	24	24

Tableau 4 : Les différents VEC dans les phases de Chevrel

Dans les phases de Chevrel, les distances interatomiques dépendent du VEC. En effet, plus on insère des cations, plus la concentration en électron de valence augmente ainsi que le transfert de charge sur l'octaèdre de molybdène. Autrement dit, plus la concentration en cation augmente, plus l'octaèdre devient régulier. Yvon et al ont mis en évidence un lien entre le VEC et les distances Mo-Mo intracluster (Figure 14) [16].

Ainsi l'augmentation de VEC se traduit essentiellement par la diminution de la distance Mo intercluster (ou intertriangle) Mo_Δ-Mo_Δ, tandis que la distance Mo intracluster (ou intratriangle) $(Mo\text{-}Mo)_\Delta$ n'évolue guére (Figure 14) [16]. Les distances interclusters Mo_Δ-Mo_Δ varient de 3,10 à 3,60 Å selon M^{n+} et le chalcogène, dans le même temps, les distances intraclusters $(Mo\text{-}Mo)_\Delta$

varient entre 2,65 et 2,80 Å. Rappelons que dans le molybdène métallique, la distance Mo-Mo est de 2,72 Å.

Ainsi les phases de Chevrel sont des composés à liaisons mixtes :

- métallique (métal-métal) pour les liaisons Mo-Mo dans le cluster Mo_6,
- ionique pour les liaisons cation M-X (Chalcogéne)
- covalante pour les liaisons Mo-X (Chalcogéne)

Cette propriété particulière du cluster induit des propriétés physiques différentes pour ces composés. Selon la valeur du VEC, les composés de VEC dont les ternaires à petits cations inférieur à $24e^-/Mo_6$ (exemple : $PbMo_6S_8$ VEC=$22e^-/Mo_6$) sont conducteurs métalliques, tandis que ceux de VEC égal à $24e^-/Mo_6$ (exemple: $Mo_2Re_4S_8$) sont semi-conducteurs [41, 42].

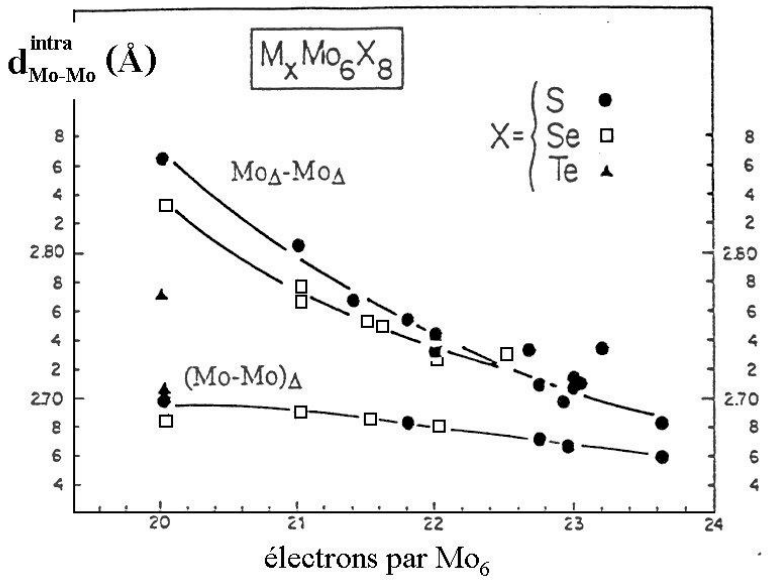


Figure 14 : Contraction des distances Mo-Mo intraclusters en fonction du VEC sur le cluster Mo6 dans les phases de Chevrel [16]

III.1.2 La supraconductivité

Les phases de Chevrel sont particulièrement connues pour leurs propriétés supraconductrices. La supraconductivité est caractérisée par un phénomène physique qui se produit dans un matériau par l'absence de résistivité électrique et par l'expulsion du champ magnétique au passage de la

température de transition qui est plus couramment appelée température critique T_C [43]. Nous décrirons les propriétés concernant les phases de Chevrel de façon succincte.

- **Température critique T_C** :

De nombreux composés phase de Chevrel sont supraconducteurs avec des températures critiques compris entre 1 et 15 K (Tableau 5).

La supraconductivité provient essentiellement des électrons 4d du molybdène. L'insertion du cation dans la structure change ou modifie les positions relatives des clusters Mo_6 et donc change les positions et la largeur des bandes d [43].

La variation de la T_C provient essentiellement des distances Mo-Mo intercluster [16]. Ainsi les propriétés supraconductrices varient d'une composition à une autre, car l'insertion d'un cation modifie les paramètres de maille ainsi que les distances entre les atomes de molybdène. Les cations étant relativement éloignés des clusters de Mo. Ce phénomène permet la coexistence de la supraconductivité et du magnétisme [13,44,45], surtout dans le cas des composés avec des terres rares [43].

Chaque matériau supraconducteur est caractérisé par trois paramètres :

- T_C : température critique
- B_C : champs critique
- J_C : densité de courant

Ces paramètres déterminent l'enveloppe séparant le domaine normal du domaine supraconducteur.

T_C et B_C sont des paramètres intrinsèques dépendant de la nature chimique et de la composition, alors que J_C est un paramètre extrinsèque dépendant de la microstructure du matériau (défauts, impuretés, joints de grains, …).

- **Courant et champs critiques :**

L'un des intérêts majeurs des phases de Chevrel concernant la supraconductivité est qu'elles possèdent des champs et des courants critiques très importants [43,46].

Prenons l'exemple du composé $PbMo_6S_8$, ce dernier a un champ critique élevé de 600 kG à 0K. Ce fort champ critique permet d'utiliser les phases de Chevrel en tant que bobines gigognes,

c'est-à-dire servir dans le champ magnétique d'un autre supraconducteur. Ainsi le champ magnétique global est plus élevé.

Matériau	**T_C (K)**	**B_C (T)**
$PbMo_6S_8$	15	60
$SnMo_6S_8$	14	34
$LaMo_6S_8$	10,8	44,5

Tableau 5 : Caractéristiques supraconductrices des phases de Chevrel [16,43]

III.1.3 Propriétés thermoélectriques

Il existe peu de données expérimentales sur les propriétés thermoélectriques des phases de Chevrel [12,33,47]. Les travaux de Tsubota se sont portés sur les propriétés thermoélectriques sur des phases sulfurées $M_yMo_6S_8$ (M=Fe, Ni, Ag, Zn, Sn, Pb, Cu) [13,44 - 46].

Le pouvoir thermoélectrique de ces composés varie entre 10 et 30 µV/K à température ambiante et augmente jusqu'à 70 µV/K à 1000°C. Leurs conductivités thermiques varient entre 1 et 2 W/m.K et augmentent avec la température. Mais une exception apparaît, il concerne le composé $ZnMo_6S_8$ qui montre une résistivité électrique qui décroît (de 130 à 50 µΩ.m) quand la température augmente.

Contrairement aux travaux de Tsubota, les travaux de T. Caillat ont étudié les propriétés thermoélectriques des phases séléniées. L'étude s'est porté sur la substitution de rhénium ou de ruthénium sur le molybdène [12], ainsi ces composés obtenus sont $Mo_2Re_4Se_8$ et $Mo_4Ru_2Se_8$. Ces deux composés sont semiconducteurs et ont une résistivité électrique assez élevée de l'ordre de 100 µΩ.m. De plus, ils ont un pouvoir thermoélectrique variant de -70 à -200 µV/K et une conductivité thermique relativement élevée (≈ 3 W/m.K). L'insertion de cations plutôt que la substitution sur le site de molybdène permet de réduire la conductivité thermique. C'est le cas du composé $Fe(Co)_{0,8<x<1,2}Mo_6Se_8$, la conductivité thermique est de l'ordre de 1W/m.K. D'autres composés ont également ces mêmes grandeurs (CuFe, $TiMo_6Se_8$) [33]. Les concentrations de

porteurs sont élevées (de l'ordre de 10^{21} cm^{-3}) et les mobilités de Hall restent faibles de 0,4 à 3,6 $cm^2/V.s$ suivant la composition.

A partir de ces résultats, on constate que l'augmentation des performances thermoélectriques des phases de Chevrel dépend du choix du cation à insérer dans la structure.

III.2 Propriétés Chimiques

III.2.1 Mobilité des cations

L'une des caractéristiques des phases de Chevrel est la mobilité importante de certains cations dans les canaux. Cela est directement lié à la sensibilité électronique du cluster, ainsi ces phases apparaissent comme des canditates parfaites aux réactions de chimie douce d'intercalation et de désintercalation avec maintien de la structure du réseau hôte.

En 1977, Schöllhorn et al [5] ont mis en évidence la réactivité électrochimique du binaire Mo_6S_8 qui est le siège de la réaction d'oxydoréduction décrite ci-dessous :

$$Mo_6S_8 + yne^- + yM^{n+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} M_yMo_6S_8 \qquad \text{(a)}$$

Ce sont les premiers scientifiques à emprunter la voie électrochimique essentiellement en mode intensiostatique pour la synthèse des phases de Chevrel.

Il s'agit d'une réaction topotactique redox réversible et totale qui repose sur le transfert d'électron sur le cluster Mo_6 et d'ions dans les canaux. Ce type de réaction se définit comme des transformations à l'état solide de phases organisées, sous la forme de réseau hôte, tout en maintenant globalement l'organisation structurale de la charpente au cours de l'évolution stœchiométrique. Ce phénomène est bien connu pour de nombreuses matrices bidimensionnelles : graphite, oxydes et chalcogénures lamellaires par exemple.

En se référant à l'équation (a), le sens 1 de la réaction conduit à l'insertion du cation dans le binaire. Il correspond à une réduction. Alors que dans le sens 2 se produit la désinsertion du cation, ce qui correspond à une oxydation. Grâce aux réactions d'oxydoréduction, il est donc possible d'envisager de pratiquer des réactions d'intercalation et de désintercalation.

L'étude électrochimique permet d'obtenir différentes caractéristiques du composé telles que les paramètres thermodynamiques (enthalpie libre,…) et cinétiques des réactions électrochimiques, la conductivité ionique, le coefficient de diffusion de l'élément intercalé. Ces études ont été motivées par l'utilisation de ces matériaux comme cathodes dans des batteries secondaires.

La réactivité chimique des phases de Chevrel est essentiellement l'oxydoréduction. R.Chevrel [1] a montré que les structures tridimensionnelles des phases $M_xMo_6X_8$ se prêtent à ce type de réaction [54,62].

En effet, la première analyse a été la synthèse du binaire métastable Mo_6S_8 selon la réaction suivante : $Ni_2Mo_6S_8 + 4\ H^+ \longrightarrow 2\ Ni^{2+} + Mo_6S_8 + 2\ H_2$

J. M Tarascon et al. [48] ont établi l'efficacité de l'oxydation chimique pour une désinsertion topotactique. Ils ont utilisé l'iode I_2 en milieu acétonitrile pour désinsérer le cuivre de $Cu_xMo_6S_8$.

Ces réactions topotactiques de réinsertion et de désinsertion peuvent s'effectuer par voie chimique mais aussi par voies thermique et électrochimique.

Des réactions directes d'oxydoréduction peuvent être conduites par voie thermique douce :

$$Mo_6X_8 + y\ M^0 \longrightarrow M_yMo_6S_8$$

En électrochimie, il faut signaler que la structure Mo_6S_8 est relativement stable en réduction mais peut se dégrader par oxydation électrochimique.

Les réactions de désintercalation qui sont des processus consistant à expulser le cation du réseau, peuvent être provoquées. Ces réactions sont dues, d'un point de vue physique, aux transferts de charge vers Mo_6X_8. En effet, la structure Mo_6X_8 basée sur l'arrangement tridimensionnel de canaux et notamment de tunnels vacants le long de l'axe ternaire rhomboédrique se prête particulièrement à ce type de réaction, ce qui influe sur les propriétés électroniques tout en gardant l'arrangement structural du composé. La flexibilité électronique associée à la mobilité des cations dans les phases de Chevrel rendent ces composés très riches sur le plan de la réactivité chimique. De nombreux échanges cationiques peuvent être considérés et permettent de capter d'autres cations ou l'obtention de la phase métastable Mo_6S_8. Effectivement, Mo_6S_8 est un composé métastable, et ne peut donc être obtenu par synthèse directe.

D'une façon générale, ces réactions d'intercalation ont suscité beaucoup d'intérêt pour plusieurs raisons :

- elles permettent de synthétiser des composés métastables,

- elles donnent accès à des informations concernant les mécanismes de synthèse et certaines données structurales,
- elles rendent possibles des études sur les propriétés physiques en relation avec la nature et la concentration de l'élément inséré,
- elles permettent d'étudier étape par étape la réaction d'insertion
- l'application majeure réside dans la mise au point de systèmes de stockage d'énergie comme la réalisation de batteries à l'état solide.

III.2.2 Réactivité chimique des phases

III.2.2.1 Dans l'air

Tous les chalcogénures ternaires de molybdène sont stables à l'air (en l'absence d'humidité) pendant une durée indéterminée [23].

A température ambiante, les phases de Chevrel sont peu sensibles à l'humidité atmosphérique. Cependant certaines phases à petits cations (qui sont donc mobiles) tel que le lithium sont instables à l'air. En effet, au contact de l'humidité, le lithium se désintercale instantanément en produisant LiOH, via des réactions d'hydratation et d'oxydoréduction [49,50] :

$$yH_2O + Li_yMo_6S_8 \rightarrow Mo_6S_8 + yLiOH + \frac{y}{2}H_2 \uparrow (1 \leq y \leq 4)$$

Lorsque la phase $Cu_2Mo_6S_8$ est chauffée en présence d'oxygène, la stœchiométrie en cuivre diminue pour des températures proches de 300°C [51].

III.2.2.2 Dans l'eau

Toutes les phases à gros cations sont stables dans l'eau alors que celles à petits cations subissent une très lente désintercalation (plus ou moins rapide en fonction de la nature du cation). Ceci peut être provoqué par la présence de l'oxygène dissous conduisant ainsi au binaire Mo_6X_8 [23]. Cette

réaction est liée à la réactivité importante des phases à petits cations qui permet la formation de l'hydroxyde métallique correspondant.

III.2.2.3 En milieu basique

En présence de base, les phases de Chevrel sont stables. D'après Chevrel, tous les composés restent stables en présence de soude concentrée [23]. Cependant en milieu ammoniaque concentrée, une désintercalation partielle du cuivre a lieu dans la phase $Cu_4Mo_6S_8$, conduisant ainsi à la phase $Cu_{\approx 1}Mo_6S_8$ [52]. Cette phase a aussi été élaborée par électrochimie. Cette désintercalation est provoquée du à la présence d'oxygène dissous dans le milieu ammoniacal et aussi par l'effet complexant de l'ammoniac. La réaction peut se traduire de cette manière :

$$Cu_4Mo_6S_8 + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O + 12NH_3 \rightarrow Cu_{\sim 1}Mo_6S_8 + 3Cu(NH_3)_4^{2+} + 6OH^-$$

III.2.2.4 En milieu acide

- **Acide sulfurique H_2SO_4 :**

En milieu acide sulfurique H_2SO_4 dilué ou concentré, les phases de Chevrel à gros cations sont stables, tandis que les phases à petits cations subissent une désintercalation lente en milieu H_2SO_4 36 N avec passage du cation en solution [23].

- **Acide nitrique HNO_3:**

En milieu HNO_3 concentré, la phase $Cu_4Mo_6S_8$ se décompose rapidement [52].

- **Acide chlorhydrique HCl :**

- En milieu aqueux:

Les phases de Chevrel à gros cation sont stables en milieu HCl dilué ou concentré. Néanmoins, les phases non stœchiométriques $M_y^{n+}Mo_6X_8$ ($0 \leq y \leq 4$) en présence d'acide chlorhydrique HCl dilué, subissent soit une désintercalation de leur cation quasi-instantanément (pour M = Ni, Fe, Co, Cr, Mn) soit avec une cinétique plus lente pour M = Cu, Cd, Mg, Zn [23].

Pour toutes ces phases, la réaction est couramment appelée lavage à l'acide chlorhydrique. Cette réaction est une réaction d'oxydo-réduction avec le système H^+/H_2 :

$$M_y^{n+}Mo_6X_{8\,(s)} + yn\ H^+_{(aq)} \longrightarrow Mo_6X_{8\,(s)} + y\ M^{n+} + y/2n\ H_{2\,(g)}$$

- <u>En milieu gazeux</u>:

Les phases $InMo_6X_8$ (composés à moyens cation X= S et à gros cations X= Se) sous flux d'HCl gazeux sont désintercalées [53], selon la réaction suivante :

$$InMo_6X_8 + 3HCl_g \xrightarrow{300°C} InCl_3 \uparrow + Mo_6X_8 + \frac{3}{2}H_2 \uparrow$$

Il a été également montré que les phases au cuivre présentent une sensibilité au flux d'HCl gazeux [53] :

$$Cu_4Mo_6S_8 + yHCl_g \underset{\sim 21h}{\overset{240°C}{\rightarrow}} Cu_{4-y}Mo_6S_8 + yCuCl + \frac{1}{2}yH_2 \uparrow$$

avec y ~ 3 [52].

<u>III.2.2.5 Oxydation par l'iode</u>

La phase ternaire $Cu_2Mo_6S_8$ est oxydée en présence d'iode en milieu acétonitrile, dans une ampoule de pyrex scellée sous argon et chauffée à 60°C pendant trois jours [48]. Le dosage de l'iode en excès montre que la réaction suivante est totale :

$$Cu_2Mo_6S_8 + I_2 \longrightarrow 2CuI + Mo_6S_8$$

En présence d'iode en milieu éthanol, la désintercalation de $AgMo_6Se_8$ fut observée au bout de douze heures pour des échantillons pulvérulents, et un mois pour des monocristaux [60,54].

<u>III.2.2.6 Auto-intercalation du molybdène</u>

Il existe un processus d'auto-intercalation du molybdène qui permet la formation d'une phase de Chevrel ternaire [55]. Ce nouveau composé pseudo-binaire $Mo_6S_8\beta$ qui s'écrit en réalité $Mo_{\approx 7}S_8$ est obtenu à l'aide de la phase $Mo_6S_8\alpha$. La formation : $Mo_6S_8 \Longrightarrow Mo_6S_8\beta$ s'accompagne toujours de celle de MoS_2 en quantité assez importante. La phase $Mo_{\approx 7}S_8$ ne résulte donc pas d'une simple

transition de phase à partir de $Mo_6S_8\alpha$, mais d'une réaction d'auto-intercalation du molybdène dans le composé mère. La réaction s'effectue ainsi en deux étapes :

- Dismutation :

$$\alpha\ Mo_6S_8 \longrightarrow 2Mo + 4\ MoS_2$$

- Réaction d'insertion :

$$\alpha\ Mo_6S_8 + Mo \longrightarrow MoMo_6S_8 \approx \beta Mo_6S_8$$

Soit globalement la réaction:

$$\alpha Mo_6S_8 \xrightarrow{470°C} \beta Mo_6S_8 + yMoS_2 \quad [8].$$

On observe que le molybdène formé réduit la phase $Mo_6S_8\alpha$ restant afin de la stabiliser et de conduire à l'obtention de la phase ternaire $MoMo_6S_8$. Ce phénomène d'auto-intercalation du molybdène peut être considéré comme une auto-stabilisation du composé du fait que la réaction soit exothermique.

IV. Les différents modes de synthèse

Dans ce paragraphe nous citerons les différentes méthodes de synthèse des phases de Chevrel (binaire, ternaire, …) ainsi que les différentes structures obtenues.

IV.1 Synthèse céramique

Il s'agit de la méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser les poudres [1,23]. Les différents constituants sous forme d'éléments et de sulfure ou séléniure binaire, sont mélangés intimement dans un mortier sous atmosphère inerte ou à l'air. Puis la poudre obtenue est pastillée (10 $T.cm^{-2}$) et placée dans un tube de silice préalablement dégazé, scellé sous vide dynamique (10^{-2}mmHg, argon). La phase est obtenue par traitement thermique à 1000°C pour les sulfures et 1200°C pour les séléniures, plusieurs cycles broyage-pastillage-recuit sont nécessaires à l'obtention de composés purs. Tels cycles ne sont plus toujours obligatoires grâce à l'utilisation de poudre métallique fine réactivée sous H_2 et de binaire comme MoS_2 obtenu à l'état ultrafin.

Ainsi dans certain cas la température de synthèse peut être diminuée, en particulier pour les sulfures ternaires au nickel et au cuivre (~800°C).

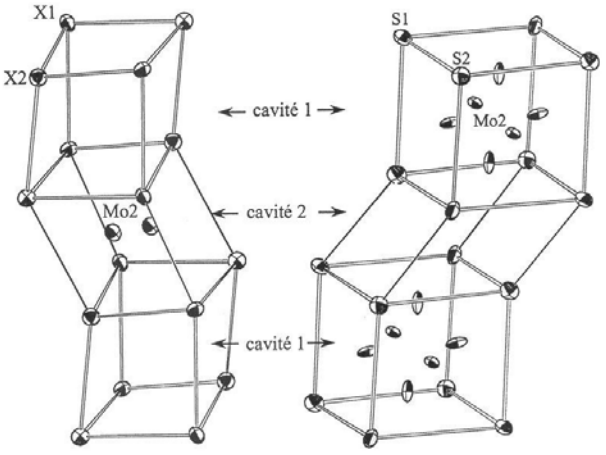
Il existe deux types de synthèses pour les binaires :

- la synthèse indirecte :

Cette synthèse consiste à élaborer des poudres à partir des éléments, de sulfure et/ou séléniure de molybdène et d'un métal (généralement le cuivre et le nickel), en quantité stœchiométrique. Le pseudoternaire $Ni_yMo_6X_8$, $Cu_yMo_6X_8$ ou $Ni_yMo_6Se_{8-x}S_x$ est lavé par une solution d'acide chlorhydrique qui provoque la désintercalation du cation vers la solution, avec dégagement d'hydrogène (cf. la partie concernant l'attaque HCl) [53]. La phase ainsi obtenue est métastable et se nomme αMo_6X_8 (X= S, Se) ou $\alpha Mo_6Se_{8-x}S_x$.

Lors du recuit à des températures comprises entre 470 et 700 °C, la phase α se décompose en une nouvelle variété de composé métastable à l'exception de la phase αMo_6Se_8 (avec x = 0). Ainsi les pseudoternaires obtenus sont nommés les phases β ou recuit, et sont des isotypes des phases α. Pour des températures de recuit plus élevées (entre 600 et 700°C), les composés réalisés sont de symétrie triclinique.

Ces phases βMo_6S_8 issues de la décomposition à 470°C de la phase αMo_6S_8 subissent l'intercalation d'un atome de molybdène situé dans la cavité 1 du réseau hôte. Ainsi la composition de βMo_6S_8 s'avère être $Mo_{1,18}Mo_6S_8$ (Figure 15) [53,55,56].

a) 

b)

Figure 15 : Occupation des cavités 1 ou 2 par les atomes de Mo(2) dans les phases β,
a) $\beta Mo_{0,28}Mo_6Se_{5,76}S_{2,24}$; b) $\beta Mo_{1,18}Mo_6S_8$

- la synthèse directe :

La synthèse est réalisée à partir des éléments Ni°, Mo° et de MoS_2 et/ou $MoSe_2$ en quantité stœchiométrique pour obtenir le composé $Mo_6Se_{8-x}S_x$ avec $x \leq 4$ [57]. Ces pseudobinaires, isotypes des phases α et β, sont stables et sont notés Haute Température HT [55,58].

Les paramètres de mailles des phases HT et β sont analogues. Ainsi les phases β Mo_6S_8 et HT $Mo_6Se_{8-x}S_x$ sont considérées comme des pseudoternaires où le cation intercalé est le molybdène (Figure 16).

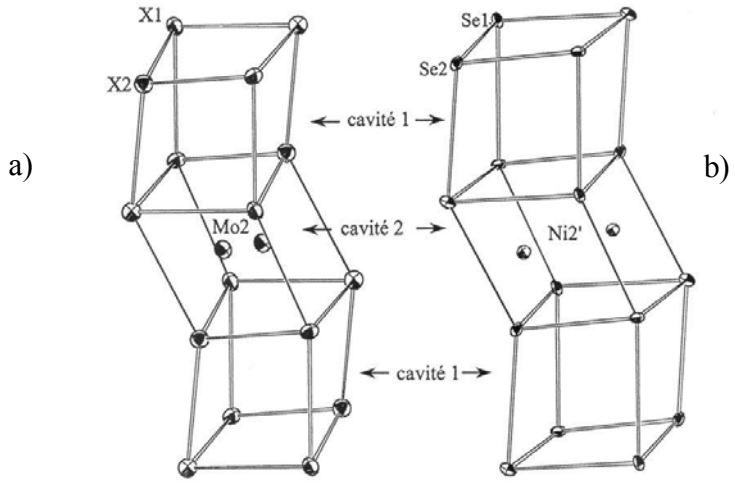


Figure 16 : Occupation de la cavité 2, a) par Mo(2) dans $HTMo_{0,28}Mo_6Se_{5,76}S_{2,24}$; b) par Ni dans $Ni_{1,25}Mo_6Se_8$

IV.2 Différentes possibilités de synthèse

Comme nous l'avons vu dans la partie IV.1, le binaire Mo_6S_8 ne peut être issu d'une synthèse directe. C'est dans ce sens que nous décrivons les différentes méthodes possibles pour synthétiser les ternaires et les binaires.

IV.2.1 Synthèse de composé ternaire

IV.2.1.1 Par la voie de la réduction électrochimique

Cette voie permet la synthèse de ternaire $M_yMo_6X_8$ dans un électrolyte aqueux en présence des sels de Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} et Mo_6X_8 est utilisé comme cathode [5,59,60].

Schöllhorn et al [5] ont étudié les réactions topotactiques dans Mo_6Se_8 et Mo_6S_8. Par réduction cathodique, les composés ternaires sont synthétisés :

exemple du cuivre :

$$Mo_6S_8 + y\ Cu^{2+} + 2y\ e^- \longrightarrow Cu_yMo_6S_8$$

Dans le cas de l'intercalation du nickel dans Mo_6S_8, Schramm et al [61] ont montré qu'un bronze hydrogène $Ni_2H_2Mo_6S_8$ est synthétisé.

Les différentes études voltampérométriques effectuées par C. Boulanger sur les composés Mo_6X_8 ont permis de révéler la présence de plusieurs stades d'intercalation et de désintercalation, conduisant ainsi aux données thermodynamiques du couple redox engagé [62,63].

Dans le cas du composé $Cu_yMo_6S_8$, l'étude thermodynamique par voie électrochimique a confirmé l'existence de deux sites [64]. En effet, comme nous l'avons pu constater précédemment que pour un taux de cuivre inférieur à 2, seul le site 1 est occupé, alors que pour des taux supérieurs, les deux sites sont occupés.

Les études électrochimiques permettent également d'accéder aux coefficients de diffusion des cations dans le réseau hôte [65]. Les premières études de coefficients de diffusion D ont concerné la phase $Cu_yMo_6S_8$ à 441 K. Ces études ont montré que le cuivre a une très grande mobilité ionique dans la structure ($D = 7.10^{-7}$ cm².s^{-1} pour y =1.5 et $4{,}8.10^{-5}$ cm².s^{-1} pour y = 3,37).

De plus, il a été vérifié que ce coefficient de diffusion D à 300K varie de manière continue pour des valeurs de y comprises entre 1,5 et 3,37 (Figure 17) [66].

Pour de faible taux de cuivre (y < 1,5), le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-9} cm².s^{-1}.

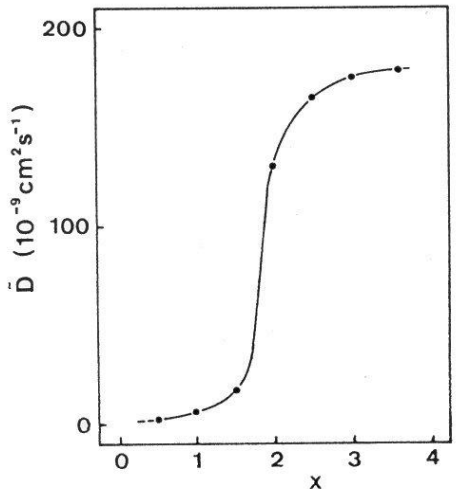


Figure 17 : Coefficient de diffusion chimique D de la phase ternaire $Cu_yMo_6S_8$ en fonction du taux de cuivre inséré (T= 300 K) [66]

L'application électrochimique directe de phase de Chevrel est la réalisation de batteries Li/Mo_6S_8 [67]. Ces travaux ont étudié la possibilité de surinsérer du lithium dans un bon nombre de composés ternaires $M_yMo_6X_8$, mais aussi d'effectuer un certain nombre de cycles charge/décharge sur de larges potentiels.

IV.2.1.2 Par voie thermique douce

Le binaire αMo_6S_8 ne peut être obtenu que par désintercalation d'un composé ternaire (exemple: $Cu_3Mo_6S_8$, $Ni_2Mo_6S_8$). Si à des températures supérieures à 470°C, la phase αMo_6S_8 se décompose et se transforme en βMo_6S_8, de nombreuses nouvelles phases peuvent être cependant synthétisées par intercalation de cations à basse température (< 470°C).

Pour des températures inférieures à 470°C, de nombreux métaux M s'engagent dans le processus redox, les cations M^{n+} diffusent alors dans les canaux de la structure hôte du binaire.

Le principe consiste à placer dans un tube scellé sous vide et porté à température, un mélange pastillé du binaire et du métal M à insérer. La cinétique de réaction est lente et l'obtention de produits purs nécessite plusieurs homogénéisations et des temps de recuit très élevés. Ainsi, cette méthode a permis la synthèse de matériaux ternaires tels que :

- la phase $Al_{1,3}Mo_6S_8$ et la solution solide complète $Cu_yMo_6S_8$ ($0 < y < 4$) [8,53]

- $HgMo_6S_8$, $Ga_2Mo_6S_8$, $Nb_{1,0}Mo_6S_8$ [10]
- intercalation de In, Tl, Hg dans les binaires αMo_6S_8 et Mo_6Se_8 ainsi que dans les mixtes $Mo_6S_xSe_{8-x}$ [9,27,28]. Les phases $InMo_6S_8$ et $InMo_6Se_8$ sont synthétisées à haute température à partir des éléments ou binaires.

  Cette voie thermique douce permet d'obtenir un certain nombre de phases de Chevrel métastables (inaccessibles par voie céramique classique), binaires, (obtenues par désintercalation d'un composé ternaire) ou ternaires par intercalation cationique. Voici quelques exemples dans ce Tableau 6.

.

$Cu_yMo_6S_8$ $0 \leq y \leq 1,8$ [8,53]	$Ni_yMo_6S_8$ $y \leq 1,32$ $Ga_2Mo_6S_8$, $Tl_{1,2}Mo_6S_8$ $NbMo_6S_8$, $HgMo_6S_8$ [10]	$Mo_6Se_{8-x}S_x$ $4 \leq x \leq 8$ [8,27,68]	$TlMo_6Se_{8-x}S_x$ $0 \leq x \leq 8$ $InMo_6Se_{8-x}S_x$ $HgMo_6Se_{8-x}S_x$ $0 \leq x \leq 8$ [27]	$Al_{1,3}Mo_6S_8$ [23]	$BiMo_6S_8$ $SbMo_6S_8$ [69]

Tableau 6 : Composés ternaires métastables obtenus par voie thermique douce.

IV.2.1.3 Par mécanosynthèse

L'intercalation à partir du métal peut même être obtenue en effectuant à température ambiante la mécanosynthèse.

En effectuant un traitement mécanique sur des mélanges pulvérulent de αMo_6S_8 et de cuivre métal en présence de solution de sulfate de cuivre a permis l'intercalation du cuivre métal dans le réseau hôte [70].

IV.2.1.4 Par réaction d'échange

De multiples études ont été menées sur la surinsertion du lithium dans les composés ternaires $M_yMo_6X_8$ [71,72]. Les travaux de Mülhern et al [6] ont montré, en réalisant des batteries au

lithium $M_yMo_6S_8/LiAsF_6$ dans du carbonate de propylène PC, qu'il est possible en effectuant un certain nombre de cycle charge/décharge sur de larges potentiels, de déplacer totalement les cations M (exemple: Cu, Ni, Fe) de la structure hôte.

Plus tard, Wakihara et al mirent en application ce principe, pour la réalisation de batteries secondaires au lithium [73].

De nombreux travaux ont montré également que d'autres cations plus gros comme Ag, Tl, Sn, In peuvent être déplacés électrochimiquement voire même désinsérés du réseau hôte par des petits cations tels que le lithium [49,67,74].

De plus, des réactions d'échanges existent aussi à l'état solide par échange de métaux. Par exemple celui du plomb qui s'échange facilement avec le cuivre [75] :

$$PbMo_6S_8 + n\ Cu\ (poudre) \xrightarrow{600°C} Cu_4Mo_6S_8 + Pb + (n-4)\ Cu \qquad \text{avec } n>4$$

Cette réaction est totale au bout d'une heure.

Toutes ces réactions d'échanges reposent sur le simple fait que les petits cations sont plus mobiles que les gros cations dans les phases de Chevrel, le plus mobile déplaçant l'autre, ainsi que sur des phénomènes d'oxydoréduction dans ces composés.

La mobilité des cations dans les phases de Chevrel n'a pas seulement été mise en évidence par l'ensemble des processus décrits c'est-à-dire la labilité [53] mais aussi par les coefficients de diffusion D [65].

IV.2.2 Synthèse de composé binaire

Par voie électrochimique, il est possible de synthétiser les composés binaires. Les travaux de Schöllhorn et al [5,59] ont permis d'aboutir à un procédé électrochimique de désintercalation des composés ternaires $M_yMo_6X_8$ par oxydation, ainsi sont obtenu les binaires Mo_6X_8.

La synthèse électrochimique repose sur un processus d'oxydation des composés $Cu_yMo_6X_8$ et $Ni_yMo_6X_8$ conduisant ainsi à la formation du binaires Mo_6X_8 selon la réaction :

$$M_yMo_6X_8 \underset{red}{\overset{ox}{\rightleftharpoons}} Mo_6X_8 + yM^{n+} + yn\ e^-$$

Ce type de réaction communément appelée réaction topotactique redox permet de réaliser la synthèse de phases ternaires nouvelles (réaction de réduction).
Cependant, la désintercalation de phases à gros cations en milieu aqueux n'est pas réalisable du fait que l'oxydation du réseau hôte survient à un potentiel inférieur à celui de la désintercalation [62].

IV.3 Synthèse de couches minces par méthode physique sous vide

La synthèse des films minces a été motivée du fait des propriétés supraconductrices en basse dimensionalité.
Pour la mise en forme de ces composés en couches minces, différentes méthodes de dépôt ont été appliquées comme la pulvérisation cathodique [76] et l'évaporation [77]. Mais ces techniques soulèvent un problème de présence de phases résiduelles tels que Mo°, MoS_2 et M.
Les premières synthèses sur couches minces ont été réalisées par ces méthodes physiques puis est venu le dépôt par ablation laser [78]. Les couches minces issues de dépôts obtenus par ablation laser (dépôt sur un substrat le saphir) [78,79,80] repose sur une technique qui consiste en l'utilisation de deux types de cible :

- l'une par voie pré-réagie (poudre $M_yMo_6S_8$)
- l'autre par voie précurseurs c'est-à-dire que les produits de départ sont mélangés en quantité stœchiométrique : Mo°, MoS_2 et M°. les pastilles sont obtenues par pressage à chaud (Hot pressing 10^{-2} mbar à 1000°C pendant deux heures)

Ce procédé possède de divers avantages, dont le plus important étant un bon transfert de stœchiométrie entre la cible et le film.
Les couches minces sont obtenues par deux méthodes de synthèse dépendant de la nature des cations :

- la voie ex situ (gros cations et terres rares TR) qui consiste en un traitement thermique de cristallisation après le dépôt. Le dépôt étant réalisé à température comprise ente 77 et 300 K. Les films ainsi obtenus ont une surface lisse et sont amorphes, ce qui nécessite un recuit en tube scellé d'où la dénomination de exsitu. Dans le cas du plomb, la température de dépôt est trop faible pour synthétiser le ternaire [81,82,83].

- la voie in situ (petits cations : Cu, Ag) réside sur le fait que le dépôt et la cristallisation se font simultanément. La température de dépôt est élevée [84]. Au niveau structural, le film réalisé présente une surface rugueuse.

Ces couches minces de phases de Chevrel $M_yMo_6S_8$ ont le même comportement électrochimique que les cristallites [67,85,86]. Cette mise en forme particulière a permis la réalisation de batteries à l'état solide, le seul inconvénient étant le substrat en saphir qui est isolant [67].

IV.4 Synthèse de couche mince de phase de Chevrel par voie chimique en solution

Les phases de Chevrel ont été synthétisées principalement par voie céramique mais d'autres méthodes de synthèse furent élaborées. A côté des méthodes physiques une nouvelle voie de synthèse de couches minces par méthode chimique en solution a été développée. Elle est basée sur le procédé Pechini [87,88]. C'est une voie par chimie douce avec l'obtention d'un gel déposé sur substrat par spin-coating suivi de traitements thermiques [89,90].

En effet, la synthèse de composés par procédé type sol-gel est souvent employée afin d'obtenir des produits de haute pureté ayant une très bonne homogénéité chimique et surtout utilisant beaucoup moins d'énergie que d'autres méthodes de dépôt puisque c'est un procédé basse température. De plus, la mise en œuvre est aisée (synthèse de la résine et dispositif de dépôt très simples), peu coûteuse (les précurseurs sont bon marché) et généralisable à un grand nombre de composition et à de grandes surfaces. La méthode Pechini est basée sur un mélange de précurseurs polymères. Sa chimie diffère du procédé sol-gel par les précurseurs utilisés et les réactions mises en jeu. Ainsi, l'originalité du procédé Pechini vient de l'obtention d'un complexe métallique par la chélation d'un cation métallique M^{n+} par l'acide citrique dans un premier temps, puis de la polymérisation du complexe par le biais de l'éthylène glycol (Figure 18). Le résultat est une matrice organique qui se présente sous la forme d'une résine dont on ajuste la viscosité pour obtenir une solution de dépôt. La résine est alors déposée par spin-coating sur différents substrats. Le spin coating est une méthode qui consiste à déposer quelques gouttes de la solution préparée par le procédé Pechini sur un substrat tournant à vitesse élevée. Le substrat est maintenu par vide d'air et le volume de la solution déposée est gardé constant grâce à une propipette. La solution se

dépose ainsi par centrifugation. Deux paramètres sont à prendre en considération pour le dépôt par spin coating: la viscosité de la résine et les vitesses de rotation du substrat.

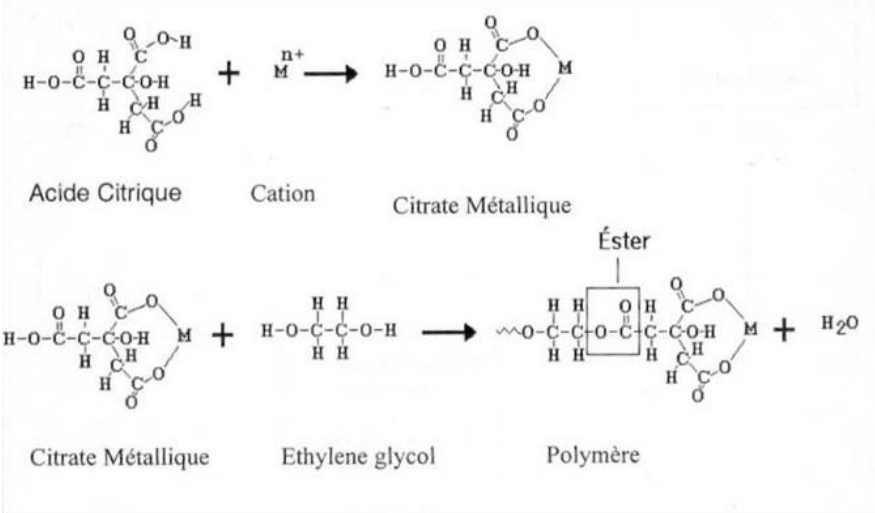


Figure 18 : Procédé Pechini

Les couches minces subissent ensuite différents traitements thermiques afin de synthétiser la phase voulue. On peut également synthétiser des poudres en réalisant les traitements thermiques directement sur la résine. A partir du « gel » synthétisé, la phase de Chevrel $Cu_2Mo_6S_8$ est obtenue à la suite de 4 étapes :

- un prétraitement : pyrolyse de la résine pour obtenir une poudre fine (carbone graphite et résidus de matières organiques).
- une calcination : élimination de toute trace de matières organiques pour obtenir des phases oxydes.
- une sulfuration : traitement sous flux gazeux de H_2/H_2S pour sulfurer les phases oxydes
- une réduction : traitement sous flux de H_2 pour réduire les phases sulfurées et obtenir la phase de Chevrel $Cu_2Mo_6S_8$.

CHAPITRE 2

Matériaux, Techniques et Conditions expérimentales

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées pour l'étude. Une description de l'électrolyte, des montages effectués et des matériaux permet, dans un premier temps, de fixer le cadre de la démarche expérimentale. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, ainsi que les méthodes d'analyse chimique et de surface utilisées permettant d'apporter des informations complémentaires sur la morphologie et la stœchiométrie des matrices minérales.

I. Matériaux étudiés

Les composés étudiés dans le cadre de ce travail de thèse se présentent sous différentes formes :

- poudres : microcristaux de dimension moyenne de l'ordre de 50 µm où apparaissent des entités monocristallines.
- pastilles compactes : échantillons massifs obtenus par pressage à chaud réactif
- échantillons plans : éclat de cible d'ablation laser synthétisés par voie thermique

Tous les ternaires et les binaires ont été synthétisés par voie céramique pour les poudres et par voie thermique pour les échantillons massifs et plans au laboratoire de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

Pour les binaires :

La phase sulfurée Mo_6S_8 du composé ternaire $Cu_3Mo_6S_8$ désinséré électrochimiquement est obtenue.

II. Cellules, montages et électrolytes

II.1 Mise en électrodes

Afin d'étudier la réactivité électrochimique des chalcogènures de molybdène, différents types de mise en électrodes ont été utilisés pour engager ces matériaux sous leurs différentes formes.

II.1.1 Les cristallites

Ce sont les phases issues des synthèses céramiques en tube scellé. Les matrices sont donc des produits cristallisés et pulvérulents. Le procédé consiste à mettre en électrode des échantillons pulvérulents. La méthode employée dans notre étude est reprise de travaux effectués au cours de trois thèses antérieures du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux LEM. Cette dernière est inspirée de la technique à pâte de carbone chargée de composés insolubles proposé par J-M. Lecuire [91,92,93].

En fait, le principe réside en l'application d'une peinture conductrice (laque de graphite colloïdal AGAR dilué dans un solvant organique volatil, méthylisobutylcétone) sur un support conducteur dans notre cas sur un support de carbone vitreux ; méthode proposée par C. Boulanger [60].

Une fois la couche suffisamment sèche, l'électrode est pressée sur un lit de cristallites à étudier. Cette technique a l'avantage majeur d'assurer une réactivité totale de l'échantillon étudié. De plus, elle permet d'utiliser une faible quantité de matière toutefois non quantifiée, d'où la réalisation d'une étude de comportement électrochimique qualitative.

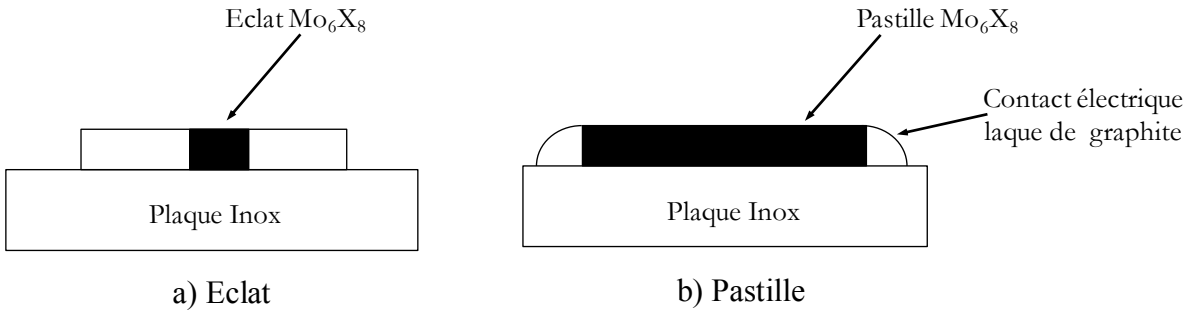
II.1.2 Les échantillons massifs et plans

Ce sont des matériaux compacts qui peuvent aboutir à des échantillons massifs ou plans.

Les échantillons plans « éclat » sont initialement utilisés comme cible pour l'ablation laser. Ce sont des chalcogènures de Molybdène ternaires de formule $Cu_yMo_6S_8$ avec un taux de cuivre y compris entre 1,8 et 4 qui ont été réalisés par le laboratoire de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux UMR 6226 Sciences Chimiques par voie thermique [94]. Avant toute étude, les échantillons sont pesés puis enrobés sous forme de pastille. L'enrobage est effectué à l'aide de résine epofix utilisé classiquement en préparation métallographique. Une mise en place particulière a été nécessaire pour l'étude électrochimique (Figure 19 a). Ces échantillons ont des épaisseurs d'environ 1 mm et des surfaces de 0,62 cm².

Quant aux échantillons massifs « pastilles », ils sont synthétisés par pressage à chaud réactif. Nous obtenons ainsi des pastilles compactes de 25 mm de diamètre et d'épaisseur compris entre 2 et 5 mm. De la même manière que pour les échantillons plans, une mise en place pour l'étude électrochimique est nécessaire. Le principe consiste à enduire les contours de l'échantillon de

laque de graphite précédemment décrite, afin non seulement de la fixer sur une plaque d'inox (ou carbone vitreux) mais aussi, de permettre le contact électrique entre la pastille et le carbone vitreux (Figure 19 b).



a) Eclat b) Pastille

Figure 19 : Pastille et Eclat montée en électrode de travail.

II.2 Cellule électrochimique

Le tracé des courbes voltampérométriques i = f(E) est obtenu dans un montage classique à trois électrodes sous atmosphère inerte (Argon). Dans le cas des cristallites, nous avons repris l'expérimentation retenue pour les travaux effectués au laboratoire [60,74,95]. L'électrode de travail à lit de cristallite (Figure 20) est immobile dans la solution agitée régulièrement. Nous avons aussi travaillé à différentes températures 25°C et 60°C pour évaluer l'influence de ce paramètre sur la mobilité des cations.

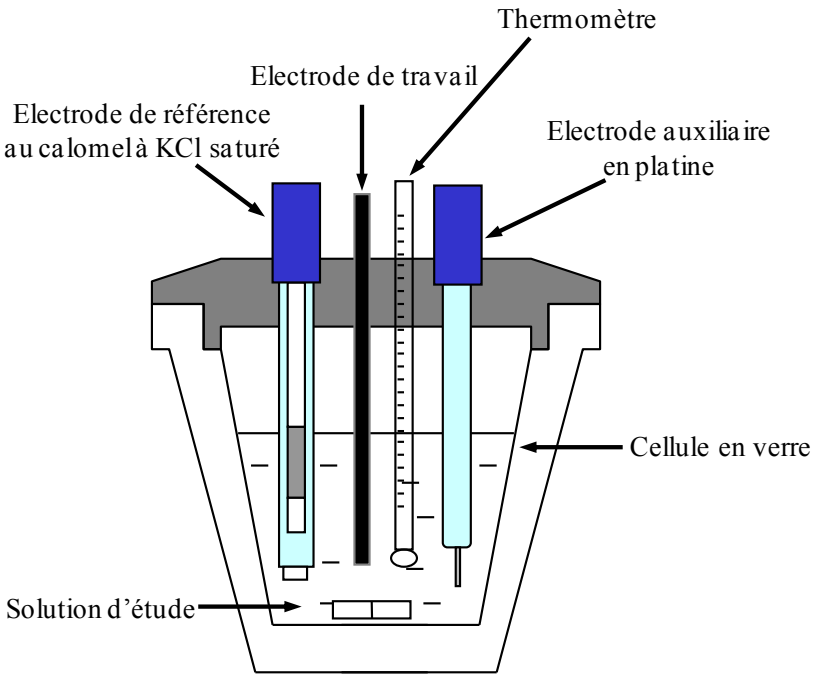


Figure 20 : Cellule utilisée pour les études analytiques électrochimiques des cristallites.

Dans le cas des échantillons massifs et plans, l'analyse des processus électrochimique a été réalisée à température ambiante et sans agitation (Figure 21).

L'électrode de référence utilisée dans le montage est une électrode au calomel à KCl saturé (XR 140, Radiometer, E°= 250 mV/(H^+/H_2)) séparée des solutions étudiées par un pont salin rempli d'une solution de KNO_3 1 M. L'électrode auxiliaire est un disque de platine de 1 cm² (XM 150, Radiometer) placé au dessus de l'électrode de travail.

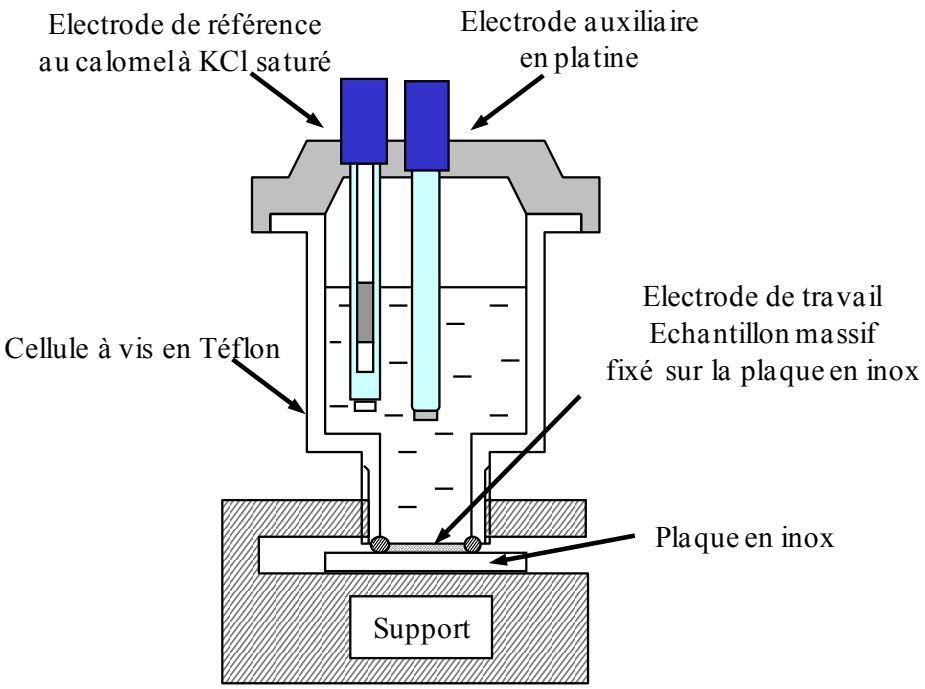


Figure 21 : Cellule utilisée pour les études électrochimiques des pastilles et des éclats.

Tous les tracés ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGP 201 (Radiometer Tacussel) piloté par ordinateur avec le logiciel Voltamaster 1.

II.3 Les électrolytes

Les différents électrolytes ont été préparés en milieux aqueux à partir des sels de pureté analytique des cations étudiés répertoriés dans le Tableau 7, et le contre ion étant le sulfate.
Pour chaque cation, des solutions de 0,1M (ou 1M) en concentration sont préparées par dissolution de la masse de sel adéquate dans le volume précis de sulfate de sodium 0,1M et d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1 M, Analar Normapur)

Cation métallique	Sel utilisé	Caractéristique du produit commercial employé
Co^{2+}	Sulfate de cobalt	$CoSO_4,7H_2O$: Fluka-pureté>99% MM=281,10 g.mol^{-1}
Ni^{2+}	Sulfate de nickel	$NiSO_4,6H_2O$: Acros Organics-pureté>99% MM=262,86 g.mol^{-1}
Cd^{2+}	Sulfate de cadmium	$3CdSO_4,8H_2O$: Prolabo-pureté>99% MM=769,50 g.mol^{-1}
Zn^{2+}	Sulfate de zinc	$ZnSO_4,7H_2O$: Riedel-DeHaën-pureté>99% MM=287,55 g.mol^{-1}
Mn^{2+}	Sulfate de manganèse	$MnSO_4,H_2O$: Prolabo-pureté>99% MM=169,01 g.mol^{-1}
Cu^{2+}	Sulfate de cuivre	$CuSO_4,5H_2O$: Acros Organics-pureté>99,5% MM=249,68 g.mol^{-1}
Fe^{2+}	Sel de Mohr	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O$: Prolabo-pureté>99,5% MM=392,13 g.mol^{-1}

Tableau 7 : Sels utilisés dans la préparation des différentes solutions cationiques

III. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées pour ce travail sont adaptées pour caractériser les mécanismes d'insertion et de désinsertion dans les phases de Chevrel, rendu complexe par la mise en jeu de plusieurs étapes réactionnelles.

Les méthodes retenues sont :

- les techniques voltampérométriques
- les traitements à potentiel imposé avec suivi chronoampérométrie
- les traitements à courant imposé avec suivi chronopotentiométrie
- les études par spectrométrie d'impédance électrochimique

III.1 La voltampérométrie

Les mesures de voltampérometrie correspondent à des techniques d'analyse des systèmes. Elles reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. Dans l'étude de la réactivité des chalcogénures de Molybdène, cette technique permet d'accéder aux remplissages successifs des différents sites d'accueil.

La réactivité électrochimique des cristallites se traduit dans le relevé i = f(E) par des pics d'insertion et de désinsertion conformément au fonctionnement réversible du système redox selon la Figure 22. La réaction d'oxydoréduction ainsi engagée est la suivante :

$$Mo_6X_8 + yM^{n+} + yn\ e^- \longrightarrow M_yMo_6X_8$$

Au niveau de l'exploration cathodique, les pics obtenus témoignent d'une intercalation complète du cation dans la matrice. Les balayages inverses correspondant aux pics anodiques provoquent quant à lui la désinsertion des cations (Figure 22).

Chaque pic est caractérisé par un potentiel, une intensité de courant et une quantité de coulombs engagés traduisant la réversibilité de la réaction (Figure 22) :

- E_{pa}, I_a, Q_a : pic anodique
- E_{pc}, I_c, Q_c: pic cathodique

L'allure générale des courbes i = f(E) concernant les chalcogénures de Molybdène représente la mobilité des cations dans le réseau hôte et amène à des données relatives à la vitesse d'insertion et/ou de désinsertion. De plus cette allure des pics est liée à la saturation des sites d'accueil concernés [63,96].

Lorsque la cinétique de diffusion des cations dans les canaux est rapide, les signaux électrochimiques présentent une bonne définition et ne s'étalent pas sur l'échelle des potentiels.

Les pics obtenus correspondent à la saturation des sites par le cation. D'après l'analyse des conditions de diffusion du cation dans le réseau hôte, nous pouvons déterminer le potentiel normal E° des systèmes redox d'insertion-désinsertion à partir des voltampérogrammes obtenus. Ainsi, la valeur du potentiel normal est considérée comme la demi-somme des potentiels des pics anodiques et cathodiques : $E° = (E_{pa} + E_{pc})/2$

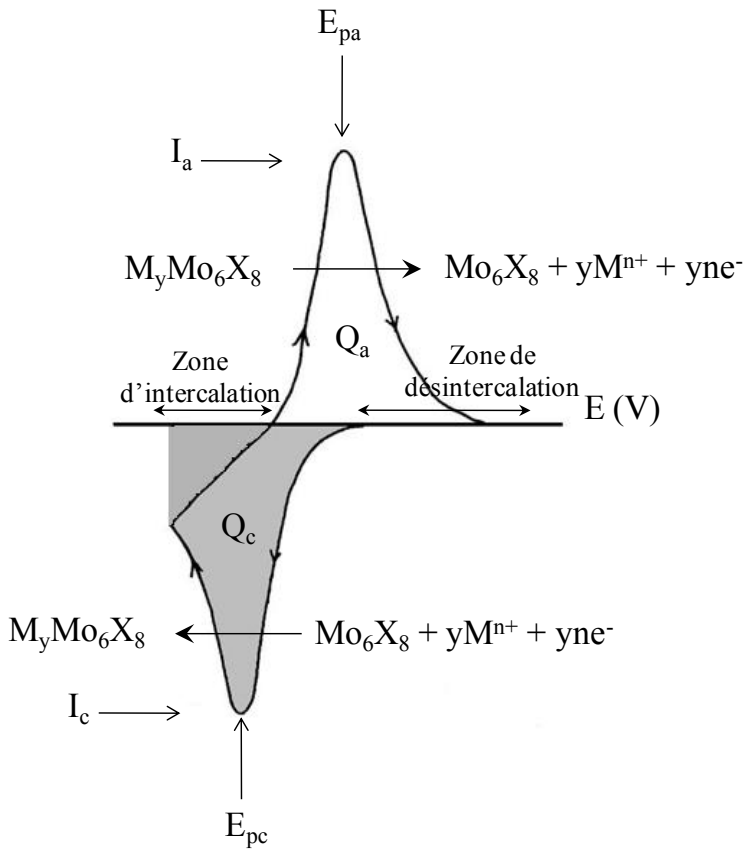


Figure 22 : Allure générale des courbes intensité-potentiel.

Réciproquement, quand la diffusion des cations est réduite, les signaux sont écrasés et étalés (Figure 23).

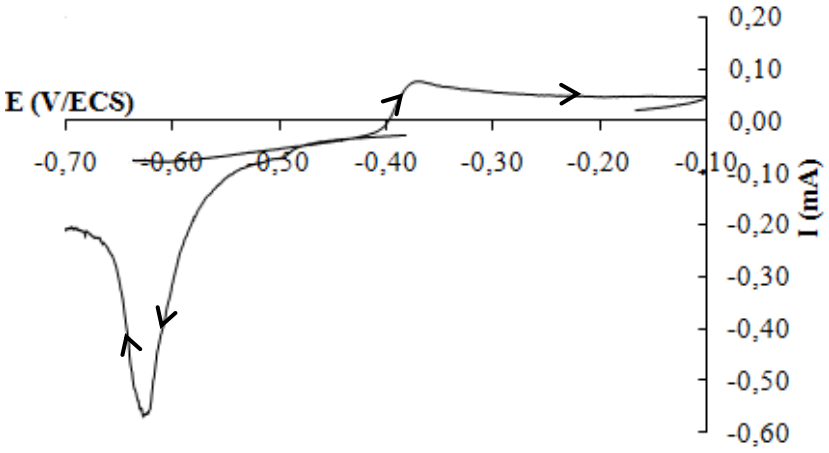


Figure 23 : Allure des courbes intensité-potentiel pour une diffusion des cations réduite.

III.2 Intercalation réversible des échantillons massifs

Les réactions d'intercalation ou de désintercalation par voie électrochimique peuvent être effectuées en appliquant un potentiel ou une intensité. La modulation des stœchiométries peut être faite par coulométrie à potentiel imposé avec suivi chronoampérométrie. Il en est de même en coulométrie à intensité cathodique ou anodique imposée avec suivi chronopotentiométrie.
Ces techniques permettent de suivre à la fois quantitativement et qualitativement toutes les étapes d'intercalation et de désintercalation du cation dans le réseau d'accueil.
De plus, nous pouvons suivre lors de l'insertion ou désinsertion les variations de potentiels et d'intensités (ou densité du courant) en mesurant :

- l'intensité traversant une électrode indicatrice à potentiel ou différence de potentiel constant : ampérométrique, on obtient la courbe i = f(t).
- le potentiel à intensité constante : potentiométrie on obtient la courbe E = f(t).

III.3 Méthodes de spectrométrie d'impédance électrochimique

Adaptable à toutes les formes de mise en électrode, ce type de technique est essentiellement utilisé ici pour accéder plus spécifiquement au phénomène diffusionnel des cations dans la matrice. Son objectif dans ce travail est d'accéder aux coefficients de diffusion des éléments intercalés. Ce point sera présenté de manière plus précise dans un chapitre ultérieur.

IV. Méthodes d'analyses

Parallèlement à la réactivité électrochimique des phases de Chevrel, des techniques de caractérisation des matrices solides ont été mise en place. Ce sont :

- caractérisation des structures cristallines : DRX (taille des cristallites)
- analyse des caractéristiques de surface : MEB, Métallographie.

- analyse des stœchiométries pour vérifier le côté monophasé (contrôle qualité) et compléter par des pesées (microsonde et spectrométrie à fluorescence X).

Les phénomènes d'insertion et de désinsertion modifient la composition chimique des composés il est nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation pour identifier ces changements. Ces méthodes ont pour but de déterminer la présence éventuelle et la nature de phase secondaires lors de la synthèse (Mo, $MoSe_2$, MoS_2….), aussi de déterminer la nature et la composition de la phase de Chevrel et la microstructure.

IV.1 Diffraction des rayons X

Les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X. Les études sont faites sur un appareil BRUKER D8 Advance équipé d'un détecteur Lynxeyes (système θ-θ). Pour toutes les analyses effectuées, la radiation choisie est celle correspondante à la raie $K\alpha_1$ du cuivre (1,54056 Å)

Les clichés ont été effectués sur des poudres, des pastilles et des éclats enrobés qui ont été placés directement sur le porte échantillon. Les erreurs sur les valeurs des angles de Bragg sont corrigées et minimisées par l'emploi du silicium comme étalon interne et pour la calibration. Ces clichés nous ont permis de détecter les phases secondaires et l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition des matériaux. C'est à partir des réflexions observées sur le diagramme de diffraction de rayon X (angle θ) et de leur indexation (h, k, l), que la détermination précise des paramètres de la maille hexagonale a été entreprise à l'aide du programme TOPAS (BRUKER) qui utilise la méthode des moindre carrés.

De plus, nous avons tenté de déterminer la taille des grains grâce au logiciel EVA (BRUKER) qui utilise l'équation de Scherrer. Cette équation se base sur la largeur des pics de diffraction à mi-hauteur et se traduit de la façon suivante :

$$D = \frac{k \times \lambda}{f_{whm} \times \cos\theta}$$

avec :

- D : diamètre des grains (nm)
- f_{whm} : largeur à mi-hauteur de la raie correspondant au plan (hkl) (radian)
- θ : position sur le diagramme de la raie correspondant au plan (hkl) (radian)

- λ : longueur d'onde de travail (nm)
- k : facteur de forme (k = 0.9)
- L'erreur sur la mesure est d'environ 10 %.

IV.2 Microscopie

Nous avons utilisé un microscope optique métallographique et un microscope électronique à balayage (MEB). Ces deux outils nous ont permis d'observer la microstructure des matériaux.

IV.2.1 Microscope optique métallographique

Le microscope optique (Nolloi Wild M3Z) est un moyen d'analyse rapide des échantillons élaborés au sein du laboratoire de Rennes et aussi au sein de notre laboratoire LEM.
En effet les zones ne contenant que du molybdène apparaissent très brillantes et il en devient ainsi rapide d'observer la présence de phases secondaires par ce biais.

IV.2.2 Microscope Electronique à Balayage

Le Microscope électronique à balayage MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.
Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par des détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.
Dans notre cas, nous avons métallisé nos échantillons au carbone.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy), ce mode établit une carte de distribution des éléments présents.
Les observations de surface et les clichés ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champs Hitachi S4800 FEG, couplé à un spectromètre dispersif en énergie (Système Vantage, ThermoNoran) au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCEM) de l'Université Henri Poincaré (Nancy I).
A partir des images obtenues, nous avons pu évaluer avec une bonne précision la taille des grains.

IV. 3 Détermination de la stœchiométrie

Pour accéder à la composition des phases soit celles de départ élaborées par synthèse thermique soit celles issu de leur réactivité électrochimique pour les différents cations nous avons pratiqué des mesures de stœchiométrie.

IV.3.1 Microsonde

L'analyse des stœchiométries a été effectuée sur une microsonde de Castaing (CAMECA SX50 et SX100), équipée de trois spectrométres sur lesquels sont installés quatre cristaux monochromateurs (LiF, PET, TAP, PC1). Ces analyses ont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de l'Université Henri Poincaré (Nancy I).
Les composés à soumettre à l'analyse sont enrobés soit sur la face, soit sur la tranche dans une résine Epoxy puis polis avec du papier SiC de granulométrie décroissante (800, 1200, 2400) suivis d'un polissage fin avec des pâtes diamantées de 3 et 1 µm. Les échantillons polis sont métallisés au carbone avant d'être analysés.
Les stœchiométries des différents composés présentés dans ce mémoire de thèse correspondent à la moyenne de cinq points réalisés sur chaque échantillon. L'erreur sur le pourcentage atomique de chaque élément est d'environ 1%.

IV. 3.2 Spectrométrie à fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X est une technique analytique permettant des dosages quantitatifs et semi-quantitatifs. Le principe est d'envoyer sur l'échantillon à analyser un faisceau lumineux fortement énergétique. Les longueurs d'ondes utilisées sont dans le domaine des rayons X, soit entre 0,1 et 100 Å. Ce rayonnement incident provoque des transitions électroniques au niveau des couches électroniques profondes (principalement K et L). Lors de la relaxation des électrons excités, de l'énergie est expulsée sous forme de rayonnement lumineux. Ce phénomène est appelé fluorescence. Le filtrage en longueur d'onde et le comptage des photons permet donc le dosage. L'appareillage utilisé est un spectromètre BRUKER AXS S4 EXPLORER. On citera par exemple le Loader AXS gérant le passage des échantillons, le logiciel Eval pour l'interprétation des mesures ou le logiciel Quantification Editor proposant la réalisation assistée de méthodes de dosage. Ces logiciels permettent la prise en compte de nombreux phénomènes d'interaction spectroscopique et donc un dosage cohérent.
Les échantillons massifs et plans ont été analysés sous cette forme sans aucune préparation au préalable.

CHAPITRE 3

Elaboration des JETs, transfert en double cellule

Ce chapitre est relatif à la présentation d'un nouveau protocole d'extraction et de transfert d'ions métalliques en solution aqueuse. Ce travail se porte en premier sur l'élaboration et la mise en forme de jonctions en phase de Chevrel. La partie principale sur l'étude du transfert est abordée en deuxième lieu. Elle correspond à la vérification expérimentale du processus à partir de l'ion cobalt pris comme cation de référence.

1ère Partie : Présentation du principe et élaboration de la JET

I. Origine et principe du procédé de transfert

I.1 Présentation générale

Le travail développé s'inscrit dans un thème concernant la gestion et la valorisation des déchets minéraux liquides ou solides, produits par les industries. Il s'attache à définir de nouveaux protocoles de traitements par voie électrochimique.

Le principe du procédé repose de manière tout à fait originale sur les réactions d'intercalation de cations, par un processus d'électrolyse appliqué à une matrice solide insoluble et chimiquement stable au contact de milieux aqueux. Le développement du phénomène global d'intercalation, diffusion, désintercalation permet le transfert d'un milieu à l'autre de l'espèce mobile en l'occurrence le cation.

L'objectif est d'appliquer ce type de protocole à des opérations relatives à des extractions, séparations, et valorisations de métaux en solution [97].

I.2 Principe de la technique recherchée

Parmi les différentes structures minérales reconnues pour développer des propriétés d'accueil de cations, nous avons retenu les chalcogénures à clusters de Molybdène [1,8]. En effet, la remarquable mobilité des petits cations (rayon ionique < 0,1 nm) [8,98] dans les matrices minérales construites sur les unités Mo_6X_8 (avec X= S, Se, Te) des phases de Chevrel définit,

compte tenu de la sensibilité électronique des clusters, des systèmes redox réversibles [48,53, 59, 60,96,99,100,101].

Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique effectuée dans le chapitre 1, si les réactions électrochimiques d'intercalation/désintercalation réversibles dans les phases de Chevrel ont été étudiées pour la synthèse en chimie douce de nouveaux matériaux, valorisables pour leurs propriétés électroniques, catalytiques voire thermoélectriques d'une part ou pour leur capacité de stockage et restitution de l'énergie électrique d'autre part, aucune étude avant ce travail ne s'est porté sur l'exploitation de ce type de réaction sous contrôle électrochimique pour le transfert de cations valorisables d'un électrolyte source à un électrolyte de récupération.

Ainsi, le dispositif élémentaire (Figure 24) repose sur une jonction constituée d'une séparation élaboré à partir de la synthèse d'un composé minéral dans la famille des phases de Chevrel c'est à dire de chalcogénures à clusters de molybdène de type Mo_6X_8 avec X = S, Se et dénommé Jonction Electrochimique de Transfert **JET** [102].

La jonction est placée de manière étanche entre deux compartiments 1 et 2 comportant chacun une électrode A_1 qui fonctionne en anode et C_2 qui fonctionne en cathode selon le schéma de la Figure 24. Un régime intensiostatique global est établi entre l'anode A_1 et la cathode C_2. Dans le fonctionnement électrochimique de l'ensemble des deux compartiments, il se produit l'intercalation du cation à l'interface $M_yMo_6S_8$/électrolyte 1 (solution source, qui peut être un mélange de cations M^{n+}, M'^{n+}, M''^{n+} dans un effluent à traiter par exemple) selon la réaction suivante:

$$Mo_6X_8 + yM^{n+} + yn\ e^- \longrightarrow M_yMo_6X_8$$

La désintercalation de ce même cation à l'interface $M_yMo_6S_8$/Electrolyte 2 (Solution de valorisation de M^{n+} par exemple) s'effectue réciproquement :

$$M_yMo_6X_8 \longrightarrow Mo_6X_8 + yn\ e^- + yM^{n+}$$

La mobilité du cation métallique dans la phase de Chevrel permet ainsi le transfert du cation M^{n+} désolvaté d'un milieu à l'autre sans transfert d'aucune autre espèce chimique de l'un ou de l'autre des compartiments. Les cations susceptibles d'être engagés dans les réactions d'intercalation - désintercalation sont pour les phases sulfurées et séléniées (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8) la plupart des métaux «industriels»: Co, Ni, Cd, Zn, Mn, Fe, Cu, pouvant figurer dans de nombreux problèmes de gestion d'effluents et de rejets solides.

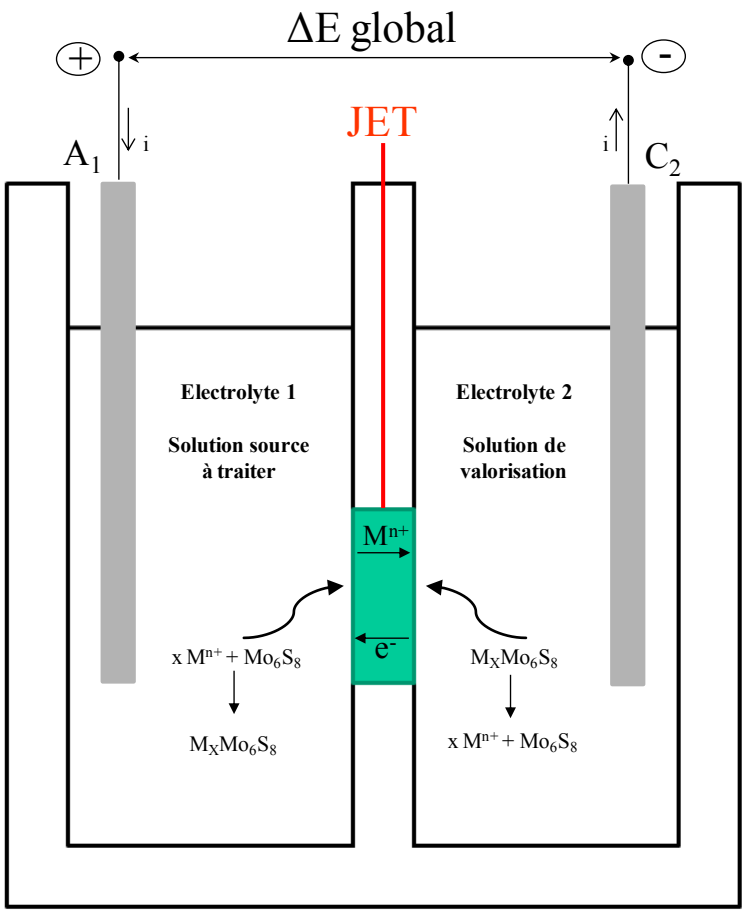


Figure 24 : Schéma de la cellule de transfert

II. Elaboration des jonctions JET

Le principe de processus suppose une jonction qui doit être étanche et développer les propriétés d'insertion souhaitées. Cet élément doit aussi présenter une tenue mécanique satisfaisante, une épaisseur à optimiser et une surface adaptée au traitement souhaité de solutions. Sa conductivité électronique doit également être la meilleure possible ce qui suppose une compacité maximale, facteur également primordial pour la mobilité des ions.

II.1 Elaboration des phases sulfurées Mo_6S_8

Le pastillage direct de poudres n'a pas conduit à des mises en forme convenables et la cohérence mécanique de ce type d'échantillon ne permettent pas leur mise en place en tant que jonction. D'où la recherche vers des techniques de pressage.

La synthèse directe du matériau binaire Mo_6S_8 n'est pas possible, du fait que ce dernier se dégrade ou décompose pendant le recuit (470°C < T < 700°C). Ce qui implique que la synthèse de ce matériau binaire passe par la synthèse d'un ternaire $M_yMo_6S_8$ [94,103] puis par la désintercalation du cation par voie électrochimique. Nous avons choisi la synthèse du ternaire $Cu_3Mo_6S_8$:

$$4\ MoS_2 + 3\ Cu° + 2\ Mo° \longrightarrow Cu_3Mo_6S_8$$

Ainsi la phase Mo_6S_8 est obtenue en synthétisant un composé ternaire $Cu_yMo_6S_8$ soit $Ni_yMo_6S_8$ et en désintercalant le cation (Cu, Ni) par voie chimique (par de l'acide chlorhydrique HCl par exemple) ou électrochimique. Cette dernière méthode consiste à appliquer un potentiel bien défini qui dépend de la nature et de la composition du cation à insérer ou désinsérer. Nous avons donc réalisé par synthèse directe des compositions du type $Cu_3Mo_6S_8$ par pressage à chaud et à froid. Nous avons ensuite désinséré le cuivre par voie électrochimique pour obtenir la phase binaire Mo_6S_8.

II.1.1 Pressage à froid

La synthèse par pressage à froid puis le recuit est effectuée au sein du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux à Metz.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse du ternaire $Cu_3Mo_6S_8$ sont de la poudre de molybdène Mo° (99,999%, CERAC), du MoS_2 (98,95%, Acros organics) et du Cu° (98,5%, Prolabo). Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

Le mélange des constituants pulvérulents est homogénéisé par un broyage manuel au mortier d'agathe. Le mélange de poudres est ensuite mis sous la forme d'une pastille de diamètre 25 mm et de 5 mm d'épaisseur environ en utilisant une pastilleuse et une presse Perkin-Elmer Hydraulische, et la pression appliquée est de 2 tonnes. Cette pastille est alors introduite dans un four tubulaire (21100 Tube Furnace Thermolyne). Ce traitement thermique a pour but de

transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis c'est-à-dire $Cu_3Mo_6S_8$. Le mélange est soumis à un cycle de température sous atmosphère d'argon, au cours duquel les poudres vont par des phénomènes de diffusion en phase de solide, réagir et former la phase recherchée. Le cycle de température (Figure 25) adopté est le suivant :

- montée en température de 5°C/min jusqu'à 1000°C
- ensuite pallier à 1000°C pendant 3h
- retour à la température ambiante en 6h.

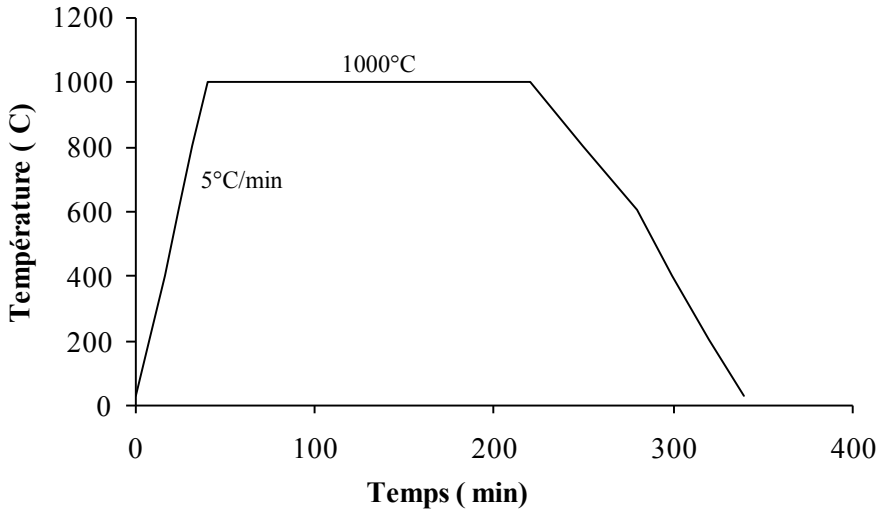


Figure 25 : Cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration

Les pastilles $Cu_3Mo_6S_8$ (d'épaisseurs comprises entre 5 et 4 mm) présentent une compacité de l'ordre de 50%. Ce faible taux de compacité peut s'expliquer par une faible pression appliquée mais aussi qu'elle ne soit pas appliquée en permanence pendant le traitement thermique. Ceci pourrait être aussi dû à un mélange de départ inhomogène. L'observation au microscope métallographique (Figure 26) montre que la pastille $Cu_3Mo_6S_8$ contient des phases secondaires. De plus, le cliché de diffraction (Figure 27) montre la présence de phases secondaires : MoS_2 et Mo°.

Si ces phases restent en faible proportion, elles peuvent ne pas affecter sensiblement le phénomène de mobilité des ions, et si les grains de matrice active gardent une grande surface de contact entre eux. A partir du cliché de diffraction et des analyses effectuées au MEB a été déterminée la taille des grains dans la pastille $Cu_3Mo_6S_8$ qui est d'environ 475 nm. Par la suite l'échantillon réalisé par pressage à froid est nommé $Cu_3Mo_8S_6$ PF.

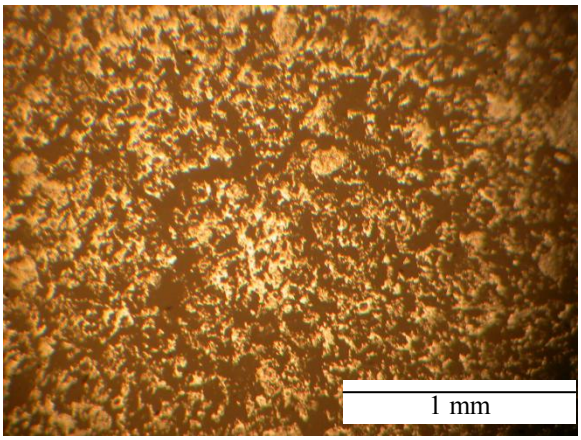


Figure 26 : Observation au microscope métallographique de $Cu_3Mo_6S_8$ (PF)

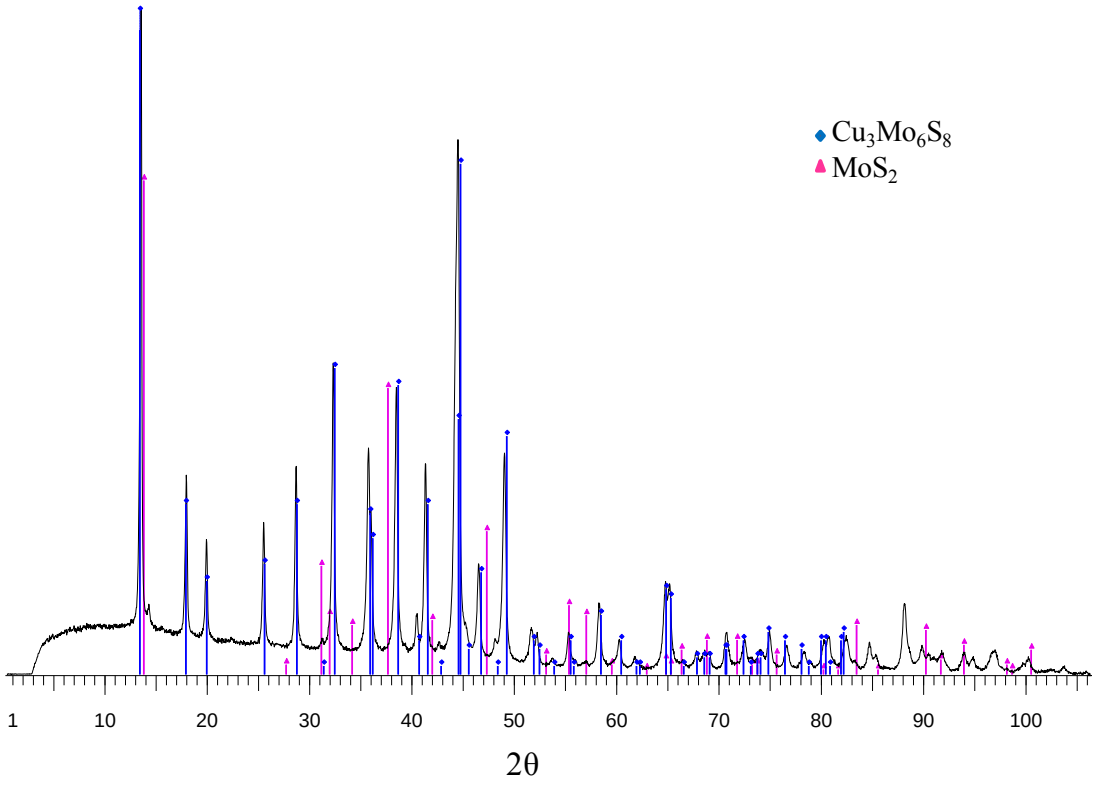


Figure 27 : Cliché de diffraction caractéristique obtenu pour les composés $Cu_3Mo_6S_8$ par pressage à froid

La synthèse par pressage à froid semble donc possible pour le ternaire, mais il reste à améliorer la compacité et l'état de surface. D'où le passage à une synthèse par pressage à chaud.

II.1.2 Pressage à chaud

La fabrication de pastilles étanches est effectuée sur le principe d'une synthèse par frittage sous charge à partir de mélange de poudre de composition adaptée pour la stœchiométrie du matériau désiré. Les protocoles ont été mis au point et réalisés par Michel Potel de l'équipe de Chimie du Solide et Matériaux UMR 6226 à Rennes.

Nous avons choisi de préparer directement des pastilles de $Cu_3Mo_6S_8$ par la réaction de pressage à chaud (Hot pressing) d'un mélange stœchiométrique bien-homogénéisé de poudre fine de Cu°, de MoS_2 et de Mo° [94]. La poudre de Mo° (Plansee 4N) a été réduite sous flux d'hydrogène à 950°C et la poudre de Cu (Merck 3N) a été nettoyée par une solution d'acide chlorhydrique, puis lavée et séchée par des traitements successivement, de l'eau, d'alcool et d'acétone. Le composé MoS_2 a été préparé par des quantités stœchiométriques de Mo° et de S (Strem Chemicals 5N) à 800°C dans un tube de silice scellé sous vide secondaire (10^{-3}Pa). Le mélange stœchiométrique de ces précurseurs a été mélangé rigoureusement dans une jarre en agate pendant une heure. Ensuite la poudre est mise en forme de pastille de diamètre 25 mm par pressage à froid (Pression : 10^5 N). Nous façonnons des pastilles d'environ 2 à 4 mm épaisseur pour des masses de 6 à 12 g. Ces pastilles, après avoir été revêtues par de la poudre de nitrure (BN) de bore, sont introduites dans une matrice de graphite de diamètre de 26 mm pour effectuer le traitement thermique nécessaire pour la synthèse du ternaire. Le processus Hot pressing est effectué dans un four de VAS à 1100°C pendant 3 heures, sous une pression située dans la gamme de 22 à 30 MPA. Un vide primaire dynamique (l'atmosphère résiduelle de N_2 : 1Pa) est maintenu dans le four pendant tout le processus. Les conditions de pressage à chaud sont données sur la Figure 28, la charge appliquée de 30 MPA (≈1000 kg) est maintenu jusqu'à refroidissement.

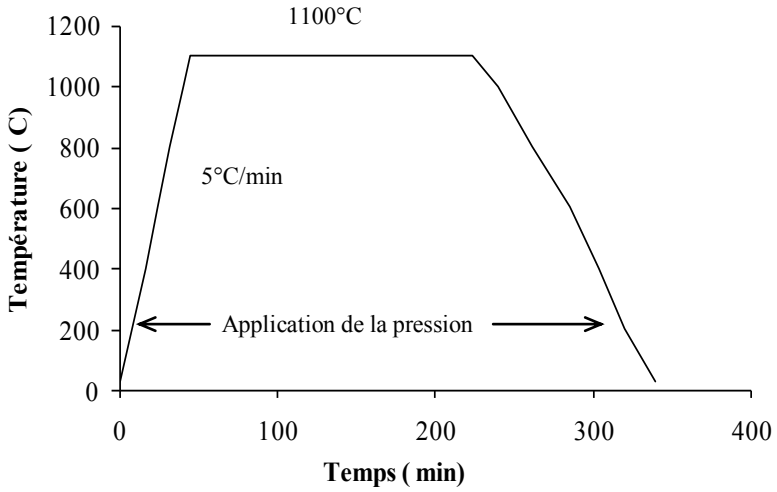


Figure 28 : Cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration

Après avoir obtenu ces pastilles, nous avons essayé d'évaluer la compacité (Tableau 8). La compacité C, définie par la relation (1), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau synthétisé.

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \qquad (1)$$

avec :

- **ρ_{exp} : masse volumique expérimentale**

Les masses volumiques expérimentales sont en réalité les valeurs apparentes déterminées par le rapport entre la masse et le volume de la pastille :

$$\rho_{exp} = \frac{m}{\pi.\left(\frac{D}{2}\right)^2.e}$$

avec :

m : masse de la pastille

D : diamètre de la pastille (25 mm)

e : épaisseur (entre 2 et 4 mm)

- **ρ_{th} : masse volumique théorique**

Les valeurs de compacité obtenues pour les pastilles synthétisées sont rassemblées dans le Tableau 8.

	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)	ρ_{th} (g/cm^3) [103]	ρ_{exp} (g/cm^3)	Compacité C (%)
$Cu_3Mo_6S_8$	25	4	6,08	5,96	98
Mo_6S_8	25	4	5,92	5,44	92
Mo_6Se_8	25	2	6,80	6,40	94

Tableau 8 : Valeurs de compacité obtenues pour différents échantillons.

Nous obtenons des pastilles d'épaisseur comprise entre 2 et 4 mm, denses avec un taux de compacité de 98%. L'observation au microscope métallographique (Figure 29) montre la présence d'inclusions peu nombreuses sur la pastille [104]. De plus, elles apparaissent avec un aspect métallique brillant. Le cliché de diffraction (Figure 30) ainsi que les analyses de stœchiométrie par microsonde, MEB et fluorescence X confirment la seule présence de la phase $Cu_3Mo_6S_8$, nous n'observons ni MoS_2 et ni d'autres phases secondaires. A partir des analyses effectuées au MEB (Figure 31), la dimension des grains dans la pastille $Cu_3Mo_6S_8$ est de l'ordre de 430 nm. De plus on observe un aspect relativement compact des échantillons obtenus. Pour la suite de l'étude ce type d'échantillon réalisé par pressage à chaud est nommé $Cu_3Mo_8S_6$ HP.

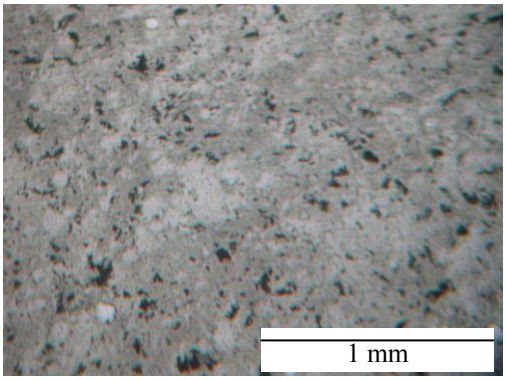


Figure 29 : Observation de la surface de $Cu_3Mo_6S_8$ (HP) au microscope métallographique

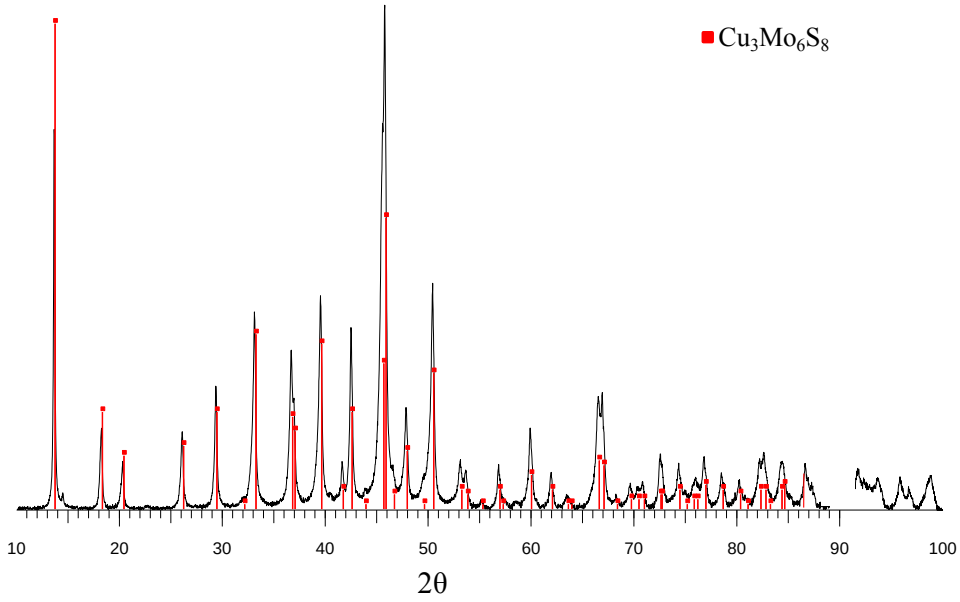


Figure 30 : Cliché de diffraction caractéristique obtenu pour les composés $Cu_3Mo_6S_8$ par Hot pressing

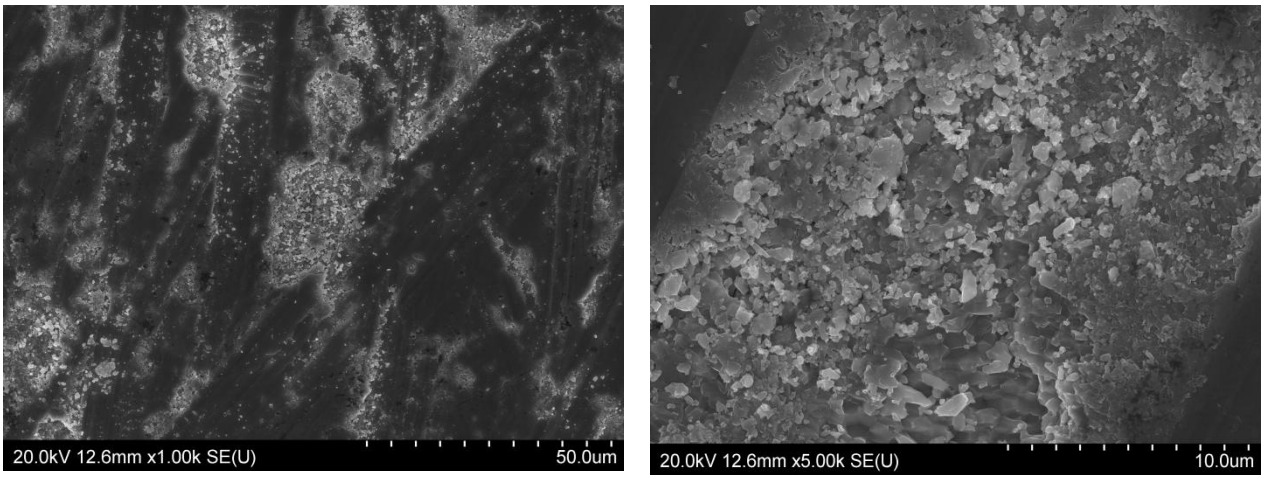


Figure 31 : Photographies de la surface de la pastille $Cu_3Mo_6S_8$ par Hot pressing obtenues par MEB

II.1.3 Désinsertion du cuivre

Des essais ont porté sur la désintercalation du cuivre dans ces pastilles. L'objectif est d'obtenir la phase binaire Mo_6S_8 par voie électrochimique à partir des pastilles. Le traitement anodique des

ternaires $Cu_yMo_6S_8$ ou $Ni_yMo_6S_8$ a été démontré dans les travaux de Schöllhorn et al [59,98,101]. L'oxydation intensiostatique pratiquée démontre la possibilité de synthétiser le binaire Mo_6S_8 par la voie électrochimique. En s'inspirant de cette étude, nous avons ainsi en premier lieu vérifié la validité de la technique retenue pour obtenir une pastille Mo_6S_8 à partir du ternaire $Cu_3Mo_6S_8$ et la cohérence de ces résultats avec les données bibliographiques.

La pastille $Cu_3Mo_6S_8$ a été placée en électrode de travail afin de tracer le voltampérogramme (Figure 33) sur une gamme de potentiel s'étendant de 0 à 0,400 V/ECS. Le potentiel d'oxydation (0,400 V/ECS) est limité par l'oxydation du réseau hôte qui commence à 0,500 V/ECS. Le principe consiste à une exploration anodique de $Cu_3Mo_6S_8$, en milieu sulfate de sodium Na_2SO_4 (0,1M) (99%, Acros organics) et de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1M) (95%, VWR Prolabo). La mise en électrode des pastilles ainsi que le montage électrochimique ont été réalisés selon le principe présenté dans le chapitre 2. Les balayages en oxydation ont été tracés à partir du potentiel d'équilibre. Ils nous ont permis de mettre en évidence des signaux de désinsertion (Figure 33) correspondant à la réaction suivante :

$$Cu_3Mo_6S_8 \longrightarrow Mo_6S_8 + 3\ Cu^{2+} + 6\ e^-$$

Le voltampérogramme obtenu est conforme à l'évolution de stœchiométrie des phases $Cu_yMo_6S_8$. Globalement, les signaux obtenus lors de la désintercalation des pastilles sont similaires à ceux observés dans les cristallites [60]. On constate l'apparition de trois signaux anodiques correspondant à la désinsertion du cuivre en trois étapes. Par conséquent nous pouvons relier les signaux à l'occupation des différents sites, les deux premières étapes entre 0,075 et 0,225 V/ECS, représentent la désintercalation des ions Cu^{2+} localisés principalement dans la cavité 2 alors que la libération des sites 1 correspond au signal situé entre 0,275 et 0,400 V/ECS. Nous avons aussi effectué un suivi par chronampérométrie de la désinsertion du cuivre dans une pastille $Cu_3Mo_6S_8$. On constate l'apparition de plusieurs vagues correspondant à la désintercalation du cuivre qui rejoint l'étude voltampérométrie.

Les résultats démontrent que les réactions attendues de désintercalation se manifestent à la fois qualitativement et malgré quantitativement l'aspect massif de l'échantillon.

- <u>Analyses des stœchiométries et des états de surface</u> :

De manière générale, la surface de la pastille ayant subi un traitement électrochimique présente des irrégularités en surface.

Les quantités de Coulombs engagés lors des réactions ont été comparées à celles nécessaires théoriquement pour désinsérer les pastilles (Tableau 9).

Afin d'effectuer une analyse quantitative et préciser les phénomènes, une quantité connue d'une pastille de $Cu_3Mo_6S_8$, déterminée par pesée, est soumise au traitement anodique. Le passage en solution du cuivre est soumis à un dosage par Spectrométrie d'Absorption Atomique SAA. Pour compléter l'étude, nous avons également évalué par gravimétrie la quantité de cuivre désinséré.

Cette étude quantitative sur des disques HP conduit aux résultats suivant :

Méthodes	**Teneur en Cu résiduel**	**Rendement de désinsertion**
Gravimétrie (échantillon massif)	$7{,}85.10^{-4}$ mol $Cu_{0,1}Mo_6S_8$	96%
Dosage SAA (solution de récupération)	8.10^{-4} mol $Cu_{0,1}Mo_6S_8$	96%
Fluorescence X (échantillon massif)	$9{,}40.10^{-4}$ mol $Cu_{0,2}Mo_6S_8$	95%
Microsonde (échantillon massif)	$1{,}16.10^{-3}$ mol $Cu_{0,2}Mo_6S_8$	93%

Tableau 9 : Résultats expérimentaux des échantillons désinsérés en cuivre.

Les analyses démontrent que les signaux traduisent la désinsertion du cuivre sans dissolution du molybdène. A la fin de ces signaux, la quantité de cuivre dissous atteint une valeur constante correspondant à une désinsertion totale (Tableau 9). La valeur moyenne $1{,}62.10^{-2}$ mole des différents contrôles est tout à fait conforme aux valeurs théoriques calculées soit à partir de la masse de $Cu_3Mo_6S_8$ traité $1{,}76.10^{-2}$ mole soit à partir du nombre de Coulombs engagé dans le processus de désinsertion $1{,}69.10^{-2}$ mole. On peut ainsi accéder à des rendements de désinsertion du cuivre s'élève pratiquement tous à des valeurs expérimentales de 96% d'où une stœchiométrie résiduelle de 0,2.

Les analyses confirment la désintercalation des pastilles par la baisse du taux de cuivre dans le réseau hôte. Celle-ci s'accompagne d'une dégradation mineure de la surface de la pastille (Figure 32). Nous constatons une bonne cohérence entre les quantités de Coulombs issues de l'expérience et celles déterminées théoriquement. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les précédentes

études menées sur l'oxydation des réseaux hôtes Mo_6X_8 [60,95]. Ainsi pour tous les autres échantillons, nous avons eu le même succès de désintercalation du cuivre.

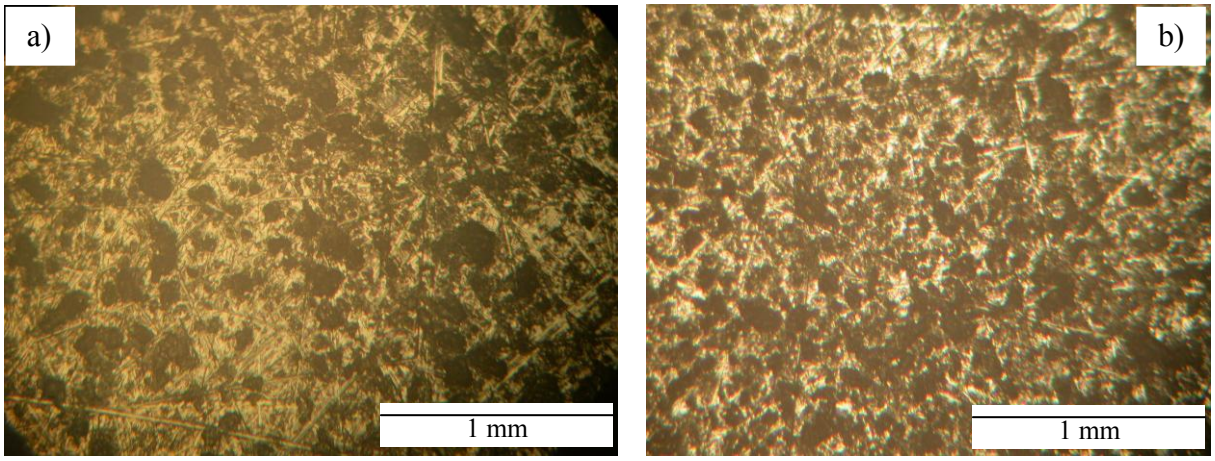


Figure 32 : Observation au microscope métallographique des composés a) Mo_6S_8 (HP) et b) Mo_6S_8 PF désintercalés

- Analyse structurale :

  On observe un déplacement des pics de DRX vers des angles plus élevés (évolution des paramètres de maille) [79]. Par ailleurs, le cliché de diffraction (Figure 34) pour les pastilles HP désintercalées en cuivre réalisé permet de déterminer les nouveaux paramètres de maille (Tableau 10).

Paramètres avant désintercalation du cuivre $Cu_3Mo_6S_8$		***Paramètres après désintercalation du cuivre*** $Cu_{0,2}Mo_6S_8$	
a_H (Å)	c_H (Å)	a_H (Å)	c_H (Å)
9,71	10,21	9,23	10,66

Tableau 10 : Paramètres de maille des phases $Cu_3Mo_6S_8$ avant et après désintercalation.

Des contrôles supplémentaires tels que la cristallographique (DRX), l'analyse par microsonde de Castaing et par fluorescence X ont été effectués pour confirmer l'obtention du binaire Mo_6S_8. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été obtenu par dosage et gravimétrie.

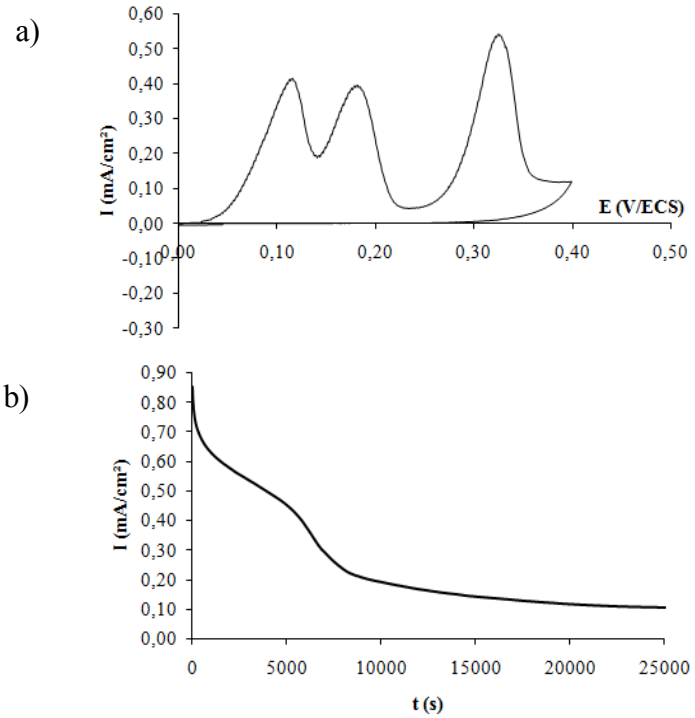


Figure 33 : Signaux de désintercalation du cuivre : a) Voltampérogramme avec une vitesse de balayage de 10 mV/min (lit de cristallite), b) Chronoampérogramme (allure initiale), à température ambiante et avec une surface de l'électrode de travail HP $Cu_3Mo_6S_8$= 4,90 cm², e = 4,4 mm.

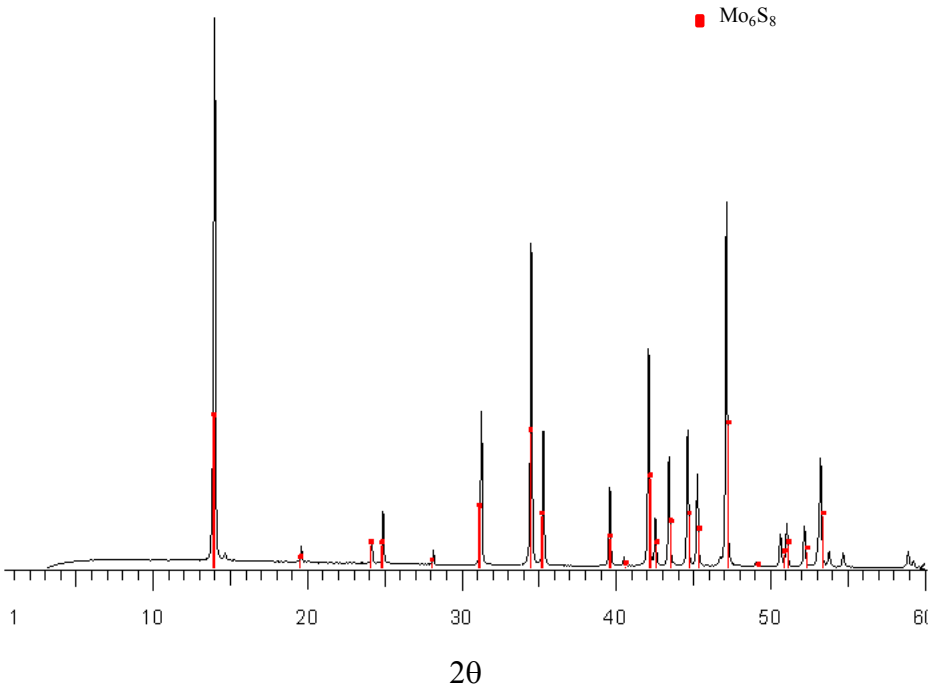


Figure 34 : Cliché de diffraction caractéristique obtenu pour les composés Mo_6S_8 désintercalé en cuivre

II.2 Elaboration des phases séléniées Mo_6Se_8

Compte tenu des résultats positifs obtenus sur les phases sulfurées par synthèse HP, nous avons gardé ce protocole pour l'élaboration de la phase Mo_6Se_8. Contrairement à la phase soufrée, la phase séléniée est obtenue par synthèse directe [94]. Les expériences d'élaboration du binaire sont réalisées à des conditions de pressage à chaud suivants: la température de pressage est de 1200°C (plus élevée que pour Mo_6S_8), et la pression appliquée en permanence est de 30 MPa.
Les poudres de départ sont du molybdène (99,999%, CERAC) et du $MoSe_2$ (99,999%, CERAC). Nous obtenons des pastilles denses avec des taux de compacité de l'ordre de 94%. L'observation au microscope métallographique (Figure 35) montre que les pastilles sont bien denses et on constate aussi la présence d'inclusions peu nombreuses sous la forme d'aiguille de taille environ 10x80 µm. L'analyse des pastilles par microsonde et par fluorescence X ainsi que les observations par MEB (Figure 36) montre que la composition est homogène. Les clichés de diffraction confirment l'obtention de la phase Mo_6Se_8 (Figure 37). La taille des cristallites Mo_6Se_8 a pu être déterminée par MEB et le cliché de diffraction, elle est estimée à des valeurs de l'ordre de 600 nm.

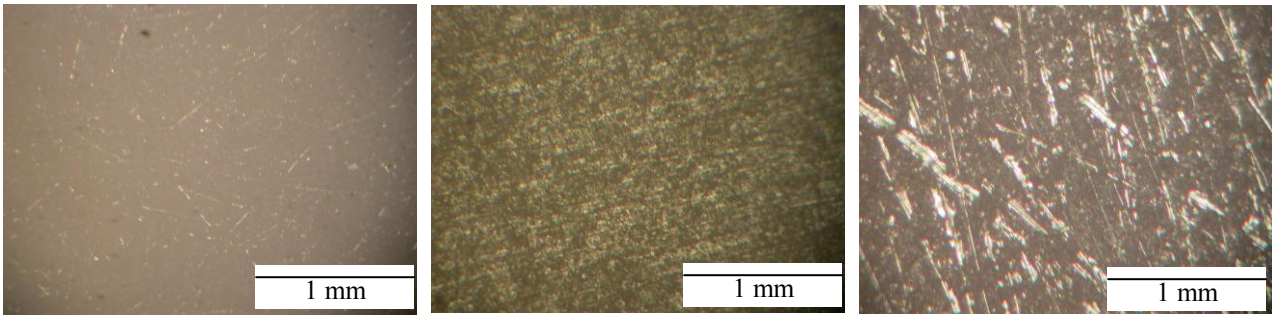


Figure 35 : Observation au microscope métallographique de Mo_6Se_8 (HP)

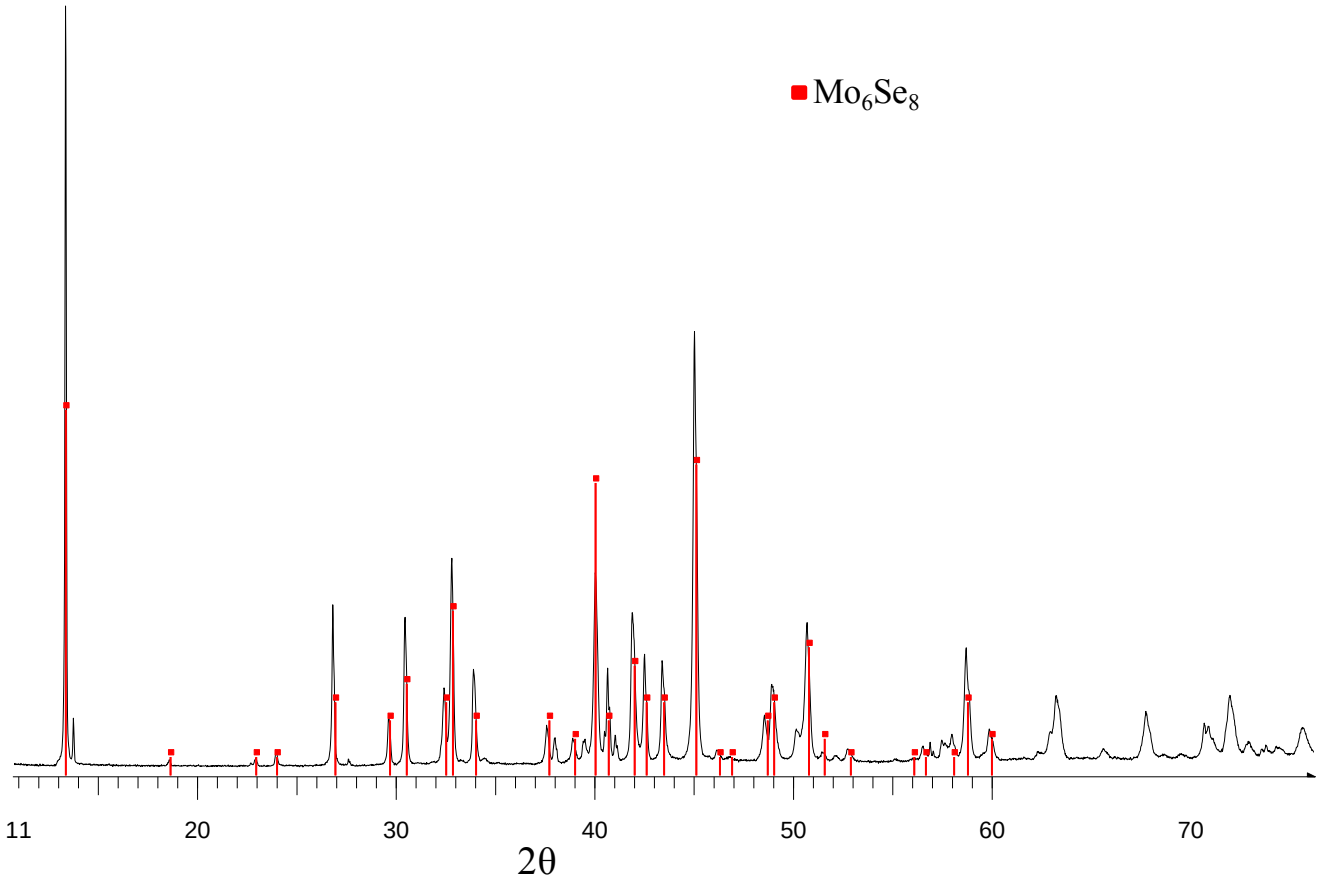


Figure 36 : Cliché de diffraction caractéristique obtenu pour les composés Mo_6Se_8 par Hot pressing

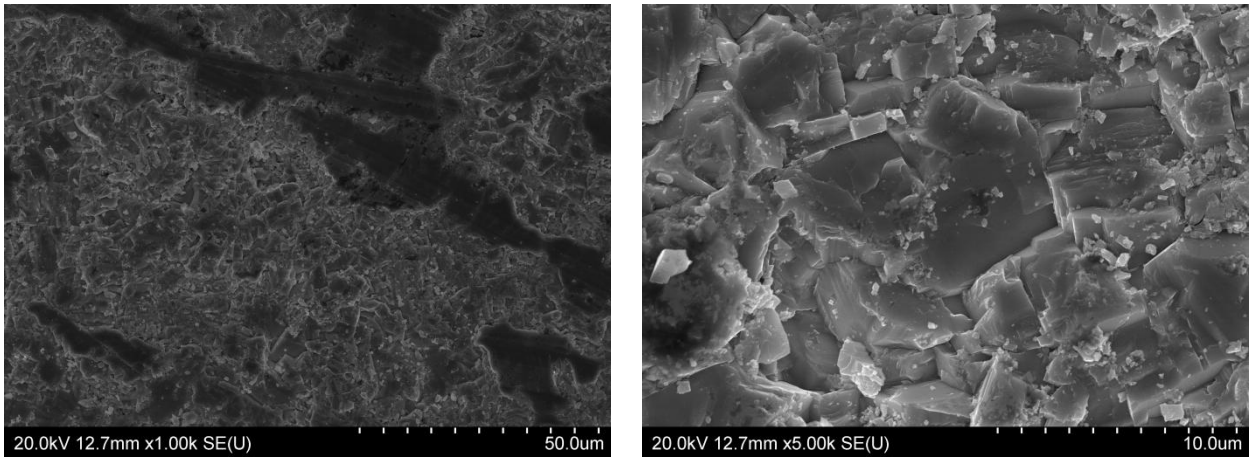


Figure 37 : Photographies de surface de la pastille $Cu_3Mo_6S_8$ par Hot pressing obtenues par MEB

II.3 Discussion sur les techniques d'élaboration

Le développement s'est porté sur l'élaboration de pastilles à l'aide de deux protocoles (Tableau 11) : pressage à froid des précurseurs de synthèse puis traitement thermique et pressage réactif avec traitement thermique simultané. Dans le cas de la méthode de pressage à froid réalisée dans notre laboratoire, elle conduit à des compacités relativement faibles de l'ordre de 50% à 60% et aussi à la présence non négligeable de phases secondaires (tels que MoS_2, Mo°). Pour corriger et améliorer la qualité des pastilles, l'élaboration des JETs s'est orienté vers le protocole de synthèse en Hot Pressing. Cette méthode conduit à des compacités élevées et à des pastilles très denses.

		Pastille $Cu_3Mo_6S_8$ PF			**Pastille $Cu_3Mo_6S_8$ HP**			**Pastille Mo_6Se_8 HP**	
Compacité		50%			92%			94%	
Taille des grains		475 nm			430 nm			674 nm	
Observations RX		$Cu_3Mo_6S_8$, MoS_2			$Cu_3Mo_6S_8$			Mo_6Se_8	
Analyse de stœchiométrie (pourcentage massique)		Mo	S	Cu	Mo	S	Cu	Mo	Se
	Valeur théorique	56%	25%	19%	56%	25%	19%	48%	52%
	Microsonde	52%	22%	14%	57%	24%	16%	43%	57%
	Fluorescence X	55%	20%	16%	56%	25%	18%	48%	52%
	MEB	54%	20%	16%	57%	25%	18%	42%	58%

Tableau 11 : Pourcentage massique des synthèses

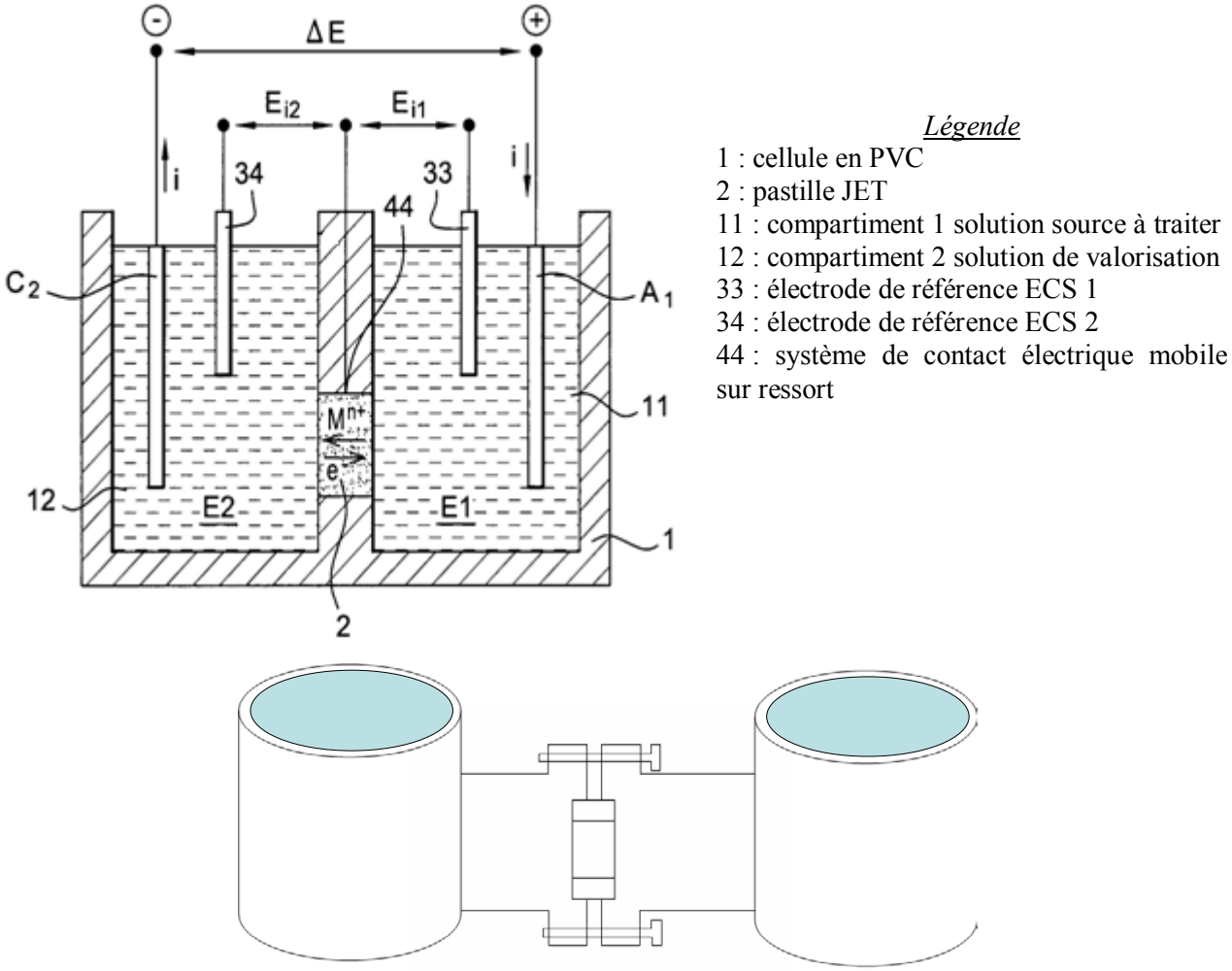
III. Conception de la cellule

Pour tester et expérimenter le procédé de transfert électrochimique de cation à l'aide des phases de Chevrel JET, nous avons mis au point un mini-pilote de laboratoire.

Avant de construire ce mini-pilote, certains critères ont du être défini préalablement :

- la cellule doit être ouverte, afin de procéder à des prélèvements durant les expériences, adaptée au suivi de paramètres électrochimiques (potentiels…)
- elle doit avoir également des compartiments de volume assez important.

Nous avons ainsi opté pour une cellule avec plusieurs compartiments 2 ou 3. Le mini-pilote réalisé au laboratoire est en PVC. La Figure 38 présente un schéma de cette cellule.



Légende
1 : cellule en PVC
2 : pastille JET
11 : compartiment 1 solution source à traiter
12 : compartiment 2 solution de valorisation
33 : électrode de référence ECS 1
34 : électrode de référence ECS 2
44 : système de contact électrique mobile sur ressort

Figure 38 : Schéma de la double cellule de transfert

Les caractéristiques des éléments constitutifs du mini-pilote et les différentes étapes de mise en place sont présentées ci-après.

III.1 Les compartiments et les électrodes

L'extension de la double cellule à des dispositifs engageant des compartiments supplémentaires (trois compartiments) permet ainsi d'augmenter la capacité de traitement d'effluent et de rendre plus performants les paramètres de sélectivité et de valorisation. Chaque compartiment est en forme de cylindre et dont les volumes utiles sont de 120 cm^3.

Les compartiments sont tous deux munis d'un orifice circulaire possédant un diamètre de 26 mm et de joints toriques en caoutchouc de 2 mm d'épaisseur dans le but d'assurer l'étanchéité de la cellule lors de son assemblage. Ces orifices permettent l'introduction de la pastille JET. De plus un des compartiments où vient se loger la JET est muni de contact électrique à l'aide de picots en acier inoxydable pour le contrôle des potentiels (Figure 39).

La pastille de jonction est mise en place dans un dispositif de serrage mécanique sur joints toriques entre les 2 compartiments. La seule méthode pour provoquer les réactions couplées d'insertion-désinsertion est une électrolyse globale en mode intensiostatique. Dans cette disposition, la régulation de la densité de courant est faite entre l'anode A_1 et la cathode C_2.

Compartiment 1 ***Compartiment 2***

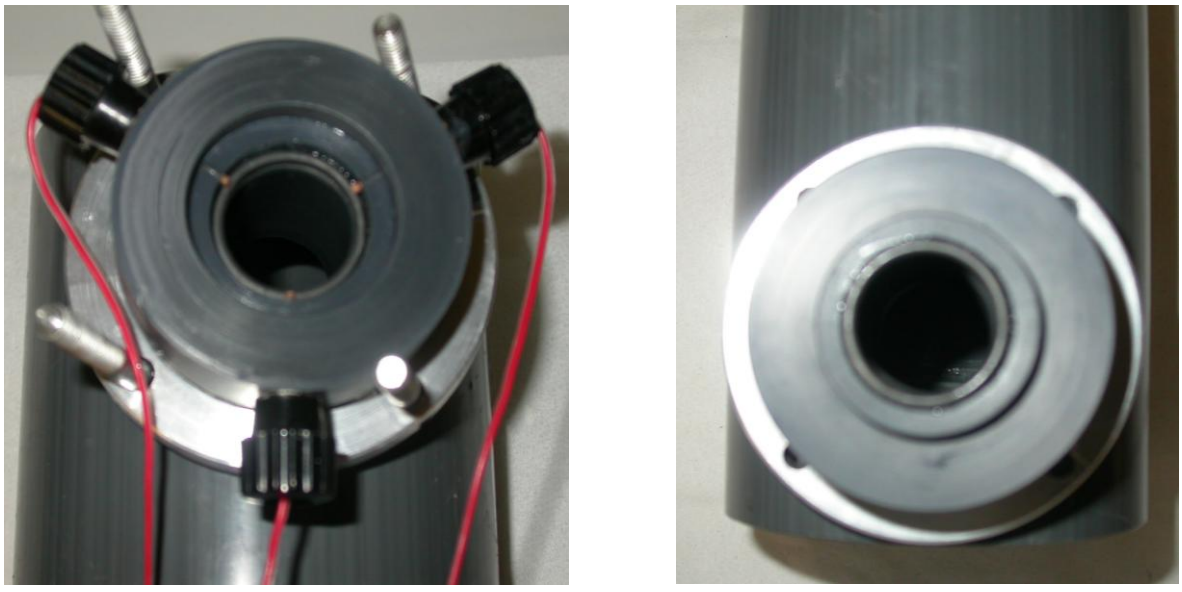


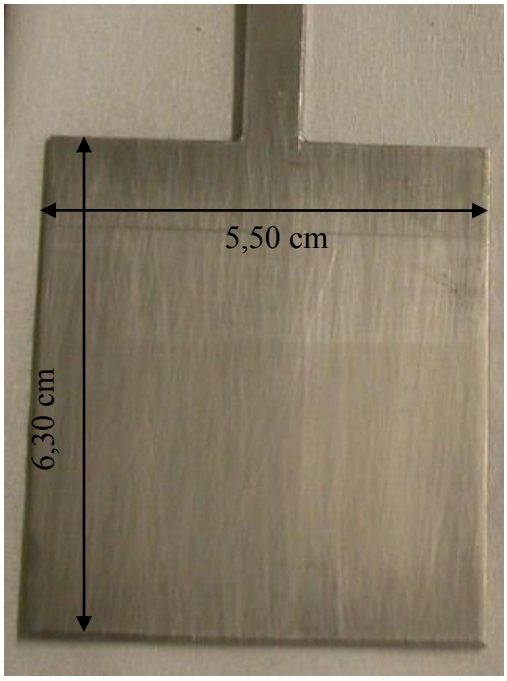
Figure 39 : Photographies détaillées des supports de jonction des deux compartiments 1 et 2.

Différents matériaux d'électrodes ont été testés dans la cellule : plaque de cuivre, acier inoxydable, titane platiné. Ils doivent résister aux acides et aux éventuels dépôts susceptibles d'apparaitre lors des réactions redox.

Après plusieurs tests, nous avons choisis d'utiliser une anode A_1 en titane platiné qui présente une bonne résistance électrochimique et une cathode C_2 en acier inoxydable (18% de chrome et 8% de nickel), un matériau résistant aux milieux utilisés.

Les deux électrodes A_1 et C_2 sont montées sur des tiges métalliques avec des connections électriques à l'aide d'orifices au bout des tiges. La surface active des électrodes est de 35 cm² chacune. La Figure 40 présente les électrodes utilisées dans nos travaux. Les dimensions de l'anode en titane platiné et la cathode en inox sont identiques de 6,3 x 5,5 cm².

Anode en titane platiné



Cathode en inox

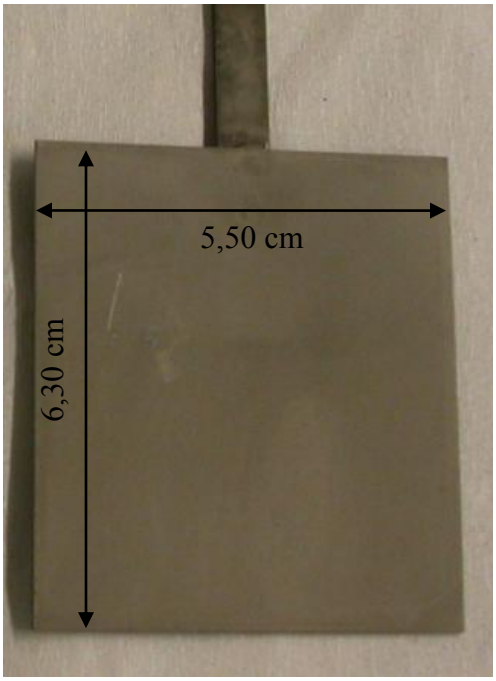


Figure 40 : Photographies des électrodes utilisées

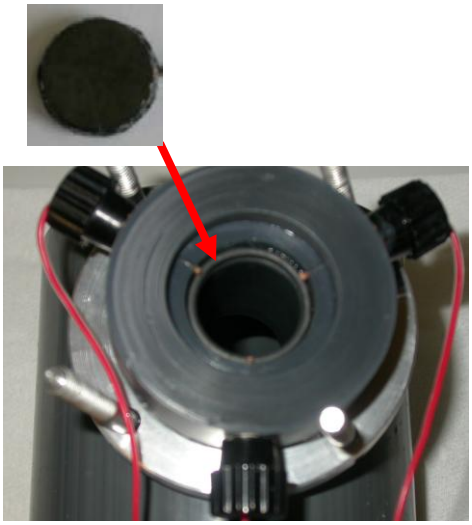
III.2 Assemblage de la cellule, montage général

La conception du dispositif réside dans la mise en place de la matrice JET entre les deux compartiments (Figure 41).

La JET Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8 est montée dans le compartiment 1 (étape 1). Un système de contact mobile à ressort assure une connexion électrique avec la pastille et permet de relier celle-ci à un appareil de contrôle adapté à la mesure des potentiels d'interfaces. Après avoir logé la pastille, nous relions les compartiments 1 et 2 à l'aide de brides que l'on serre l'une contre l'autre par des vis (étape 2).

Les différentes étapes de mise en place sont les suivantes :

Etape 1 :



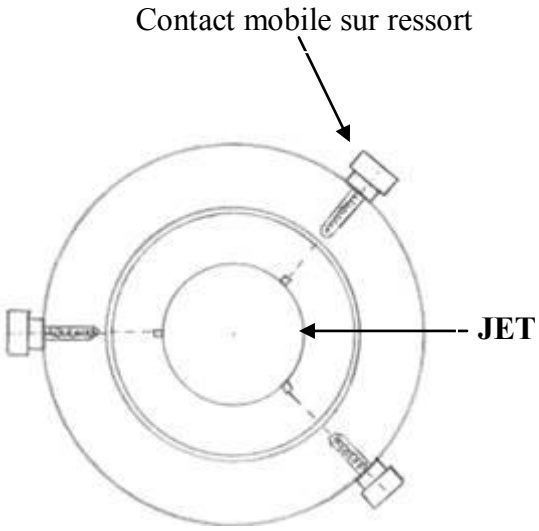
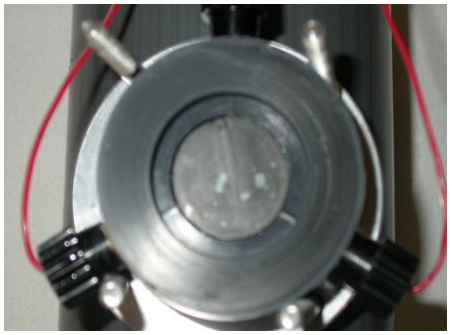


Schéma de l'emplacement de la JET



Etape 2 :

Après avoir placé la pastille dans le compartiment 1, on assemble le compartiment 1 et 2.

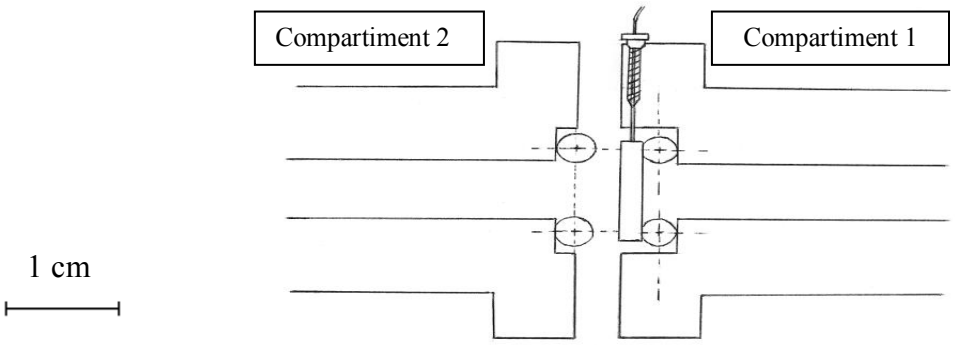


Schéma de l'emplacement de la JET

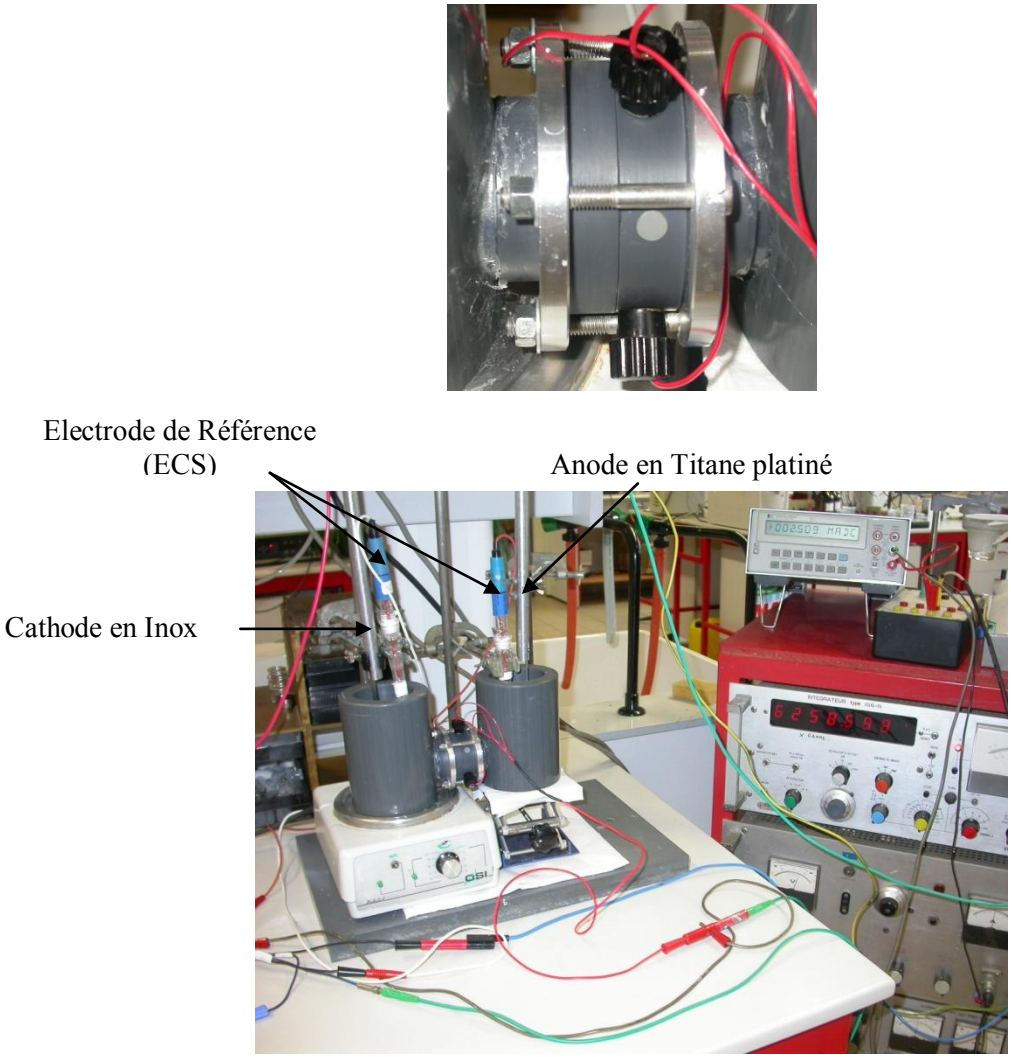


Figure 41 : Photographie de la cellule assemblée

La Figure 41 présente la photographie de la cellule assemblée. L'assemblage de la cellule est réalisé à l'aide de collier et d'écrous en acier inoxydable. Différentes configurations du mini-pilote peuvent être envisagés, tels que l'utilisation :

- de 2 compartiments et d'une matrice JET : la solution à traiter est placée dans le compartiment 1. La JET Mo_6X_8 (X=S ou Se) est située entre le compartiment 1 et le compartiment 2.
- de 3 compartiments et de deux matrices JET (Figure 42) : l'électrolyte à traiter est placé dans le compartiment 1, et entre les compartiments 1 et 2 est placée la première JET, puis les compartiments 2 et 3 contiennent l'électrolyte de récupération. Ensuite entre les compartiments 2 et 3, une seconde JET est placée.



Figure 42 : Photographie de la cellule à trois compartiments

Chacune des interfaces a été suivie par potentiométrie. Dans le compartiment 1, on y plonge une électrode de référence 1 (ECS) et une anode, dans le compartiment 2 on introduit une électrode de référence 2 (ECS) et une cathode. Dans ce compartiment le milieu réactionnel est homogénéisé grâce à un agitateur magnétique.

Le suivi des potentiels est assuré par un multimètre Keithley 2700 et l'intensité traversant le système est régulée à l'aide d'un potentiostat de type PRT 20-2. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 41. Ainsi grâce à ce dispositif, nous pouvons effectuer deux types de contrôles :

- Contrôle des potentiels de travail des interfaces :

Le suivi de potentiels d'interfaces par rapport à des électrodes de références dans les électrolytes 1 et 2 permet le contrôle des processus électrochimiques aux interfaces 1 et 2 de la JET au cours de l'opération de transfert d'ions. Nous avons la possibilité ainsi de suivre trois potentiels : le potentiel d'insertion dans le compartiment 1 entre l'électrode de référence (ECS) et l'interface 1

de la pastille Mo_6S_8 : E_1, le potentiel désinsertion dans le compartiment 2 entre l'électrode de référence et l'interface 2 de la pastille Mo_6S_8 : E_2 et le potentiel global entre A_1 et C_2 : E_3.

- Contrôle de l'étanchéité des jonctions :

Cette caractérisation est un point primordial de la technologie de la cellule. Avant chaque manipulation, l'étanchéité de la cellule est contrôlée de deux manières. Pour cela, cette dernière est remplie d'une solution de sulfate de cobalt (solution colorée) et laissée ainsi pendant une nuit. On vérifie que le compartiment 2 est resté sec. Ce premier contrôle est suivi de vérifications plus performantes de la manière suivante : la cellule est mise en place, avec dans le compartiment 1 une solution de sulfate de Cobalt (1M) et dans le compartiment 2 une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 (1M) ; pour effectuer cette vérification nous avons laissé ce dispositif tel quel sans imposer d'intensité pendant 36 heures. Au bout de ce temps, nous prélevons la solution dans le compartiment 2, pour l'analyser en spectrométrie d'absorption atomique SAA et déterminer s'il y a eu passage ou non de traces de cobalt. Le dosage doit confirmer qu'il n'y a pas eu transfert du cation dans le compartiment 2. La concentration de cobalt doit être nulle. Donc le système est bien étanche. La cellule peut être alors utilisée dans des conditions optimales de transfert de cations.

- Suivi quantitatif du transfert :

Pour le contrôle du transfert, des prélèvements sont effectués dans le compartiment 2 (éventuellement 2 et 3 dans le cas de transfert multiple dans le mini pilote à 3 compartiments). Les teneurs en cation dans les prélèvements sont mesurés par spectrométrie d'absorption atomique SAA. Les résultats permettent le suivi du transfert en fonction du temps et de la densité de courant appliquée, mais aussi de vérifier le rendement faradique de transfert.

2ème Partie : Etude du protocole de transfert pour le cation cobalt

Les premiers éléments d'études expérimentales ont été engagés pour démontrer la réalité d'une opération d'extraction et de transfert d'un cation métallique à travers une jonction solide, étanche et pouvant être réalisée à partir d'une simple électrolyse.

L'ion cobalt a été retenu comme cation de référence pour l'étude générale du protocole de transfert. Ce choix résulte des caractéristiques suivantes :

- le système a été bien étudié [60,98,101]
- la position du système redox Co^{2+}, $Mo_6S_8/Co_1Mo_6S_8$ est favorablement situé dans l'échelle des potentiels E°= - 0,420 V/ECS, dont peu sujet à des interférences avec la réduction du proton H^+.
- la stœchiométrie du premier stade évolue simplement de 0 à 1 Co en une seule étape.
- l'étape de désintercalation se développe avec une bonne réversibilité électrochimique.
- le transfert de l'ion cobalt peut être suivi par la coloration rose des solutions et le contrôle quantitatif des concentrations s'effectue sans difficulté particulière par SAA.

I. Etude analytique

La première approche de ce sujet s'est faite grâce à deux études préliminaires qui repose sur une étude analytique des systèmes l'une faisant appel à une technique de lit de cristallites. Une autre expérimentation a utilisé des échantillons compacts plans élaborés à Rennes.

Les réactions d'insertion et de désinsertion d'un cation Co^{2+} dans les réseaux hôtes Mo_6X_8 sont suivies et exploitées expérimentalement par le relevé de la relation i=f(E) selon la technique précédemment décrite dans le chapitre 2.

I.1 Comportement électrochimique de phase de Chevrel à l'état de poudre cristalline

Nous avons repris pour la définition des caractéristiques électrochimique du système Mo_6X_8/Co^{2+} le mode opératoire des électrodes à lit de cristallites donné par C. Boulanger [60,62,95,96] . Nos études expérimentales ont été menées à température ambiante. Dans cette méthode d'étude, les voltampérogrammes sont de véritables photographies des étapes d'intercalation successives et donne précisément leur situation dans l'échelle des potentiels.

La Figure 43 a) représente le voltampérogramme obtenus pour une exploration cathodique limitée aux potentiels ne permettant pas les réductions de H_2O et Co^{2+}, le voltampérogramme permet de visualiser un signal principal dans Mo_6S_8 situé dans une gamme de potentiel variant -0,100 et -0,550 V/ECS correspondant à l'insertion de Co^{2+} jusqu'au stade $Co_1Mo_6S_8$ pour une solution source de sulfate de cobalt 0,1M dans un électrolyte Na_2SO_4 0,1M. La vitesse de balayage utilisée a été fixée à 10 mV/min pour permettre une bonne définition des signaux. Sur le voltampérogramme enregistrés, le pic de réduction correspond à l'insertion du cation dans le matériau Mo_6S_8 avec saturation simultanée de l'ensemble des cristallites.

Les domaines de potentiel correspondant à l'insertion et la désinsertion électrochimique du cobalt sont bien définis et ne s'étalent pas sur l'échelle des potentiels : l'intercalation des cations dans les canaux est donc rapide [60,63].

Il est à remarquer que la même étude conduite sur des cristallites de la matrice séléniée Mo_6Se_8 a témoigné de la non intercalation de l'ion Co^{2+} (Figure 43 b). Ce résultat n'est pas conforme aux données bibliographiques [103].

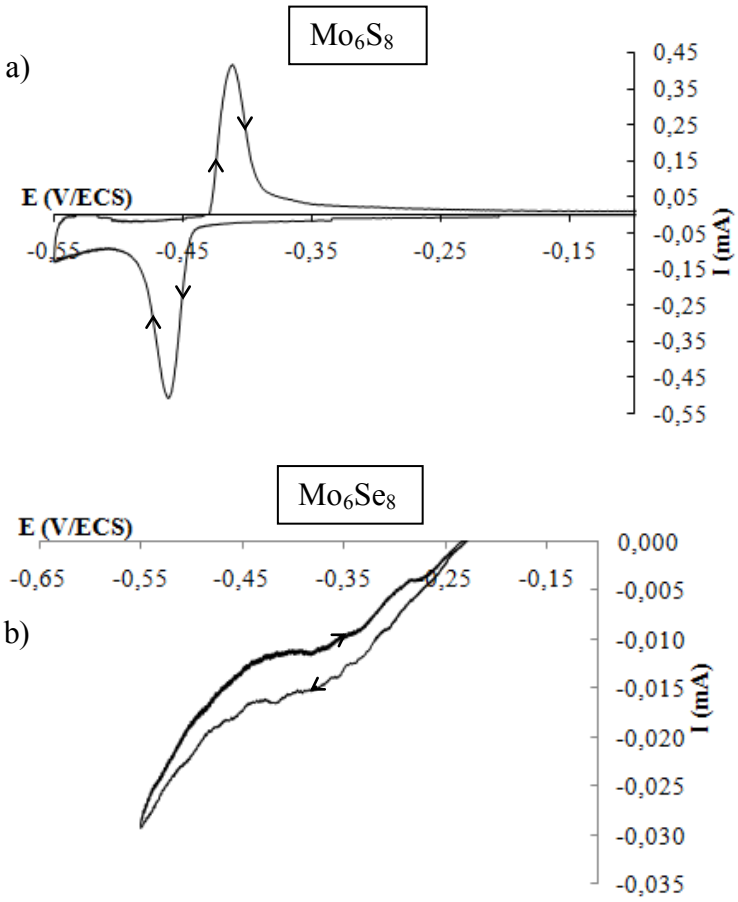


Figure 43 : Comportement électrochimique des systèmes Co^{2+}, $Mo_6X_8/Co_1Mo_6X_8$ (vitesse de balayage : 10 mV/min) : a) Co^{2+}, $Mo_6S_8/Co_1Mo_6S_8$, b) Co^{2+}, $Mo_6Se_8/Co_1Mo_6Se_8$

I.2 Comportement électrochimique des phases de Chevrel à l'état massif

Après avoir réalisé l'étude analytique sur les cristallites individualisées, nous nous sommes dirigés sur l'étude du comportement des échantillons compacts (pastilles HP, PF….) qui sont utilisés pour la confection des jonctions. La voltampérométrie a été menée dans une cellule à vis. Dans ce cas la masse de matière engagée est plus importante ce qui permet une quantification de l'évolution des stœchiométries par gravimétrie, fluorescence X et microsonde de Castaing.

Ces études menées dans le montage classique à trois électrodes constituent une analyse préliminaire de ces échantillons compacts représentatifs des propriétés des jonctions avant de procéder aux opérations de transfert.

Dans ce développement figure le résultat de matrices compactes issues des deux types de synthèses (HP, PF et cible d'ablation laser) préalablement désintercalées en cuivre. Les courbes obtenues sont rassemblées sur la Figure 44. Elles définissent clairement l'intercalation réversible du cobalt dans ces matrices. La phase $Co_1Mo_6S_8$ obtenue est confirmée par l'analyse fluorescence X et aussi par le cliché RX. La formation de cette phase cristalline (paramètres de maille : a_H= 9,50 Å, c_H= 10,07 Å) est conforme à la bibliographie [103].

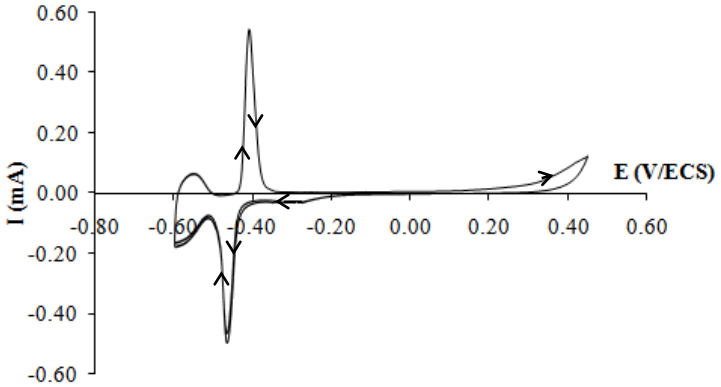
Les résultats démontrent que les réactions attendues d'intercalation et de désintercalation se manifestent à la fois quantitativement et qualitativement.

i) L'intercalation réversible du cation Co^{2+} dans des échantillons compacts désinsérés en cuivre :

L'examen des courbes pour les différents échantillons ci-dessous permet de confirmer l'intercalation réversible du cation dans une masse compacte.

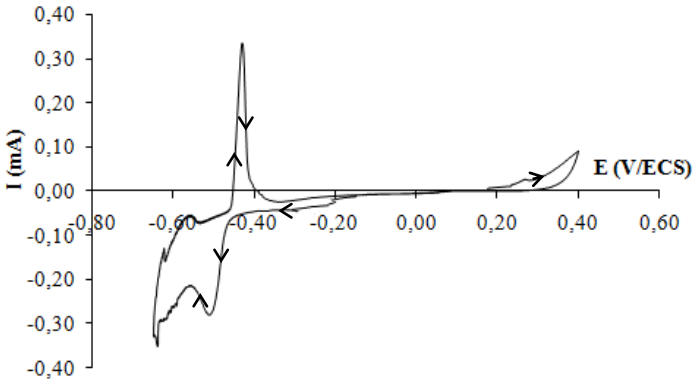
Mo_6S_8 HP
Echantillon enrobé
e = 0,8 mm
S = 0,72 cm²

a)



Mo_6S_8 PF
Echantillon enrobé
e = 1,0 mm
S = 1,6 cm²

b)



Echantillon plan Mo_6S_8 enrobé
e = 1,2 mm
S = 1,1 cm²

c)

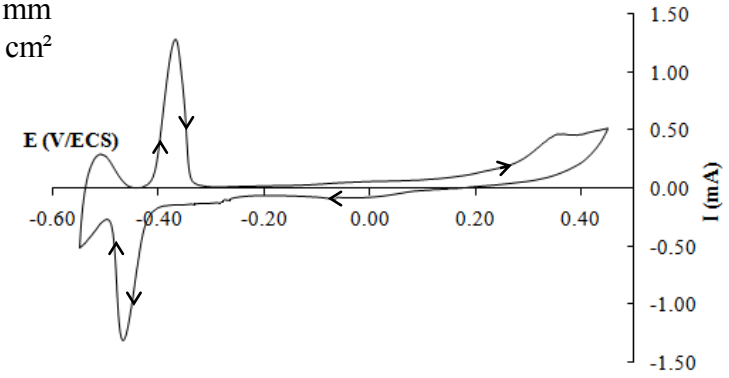


Figure 44 : Voltampérogrammes obtenus lors de l'intercalation du cobalt avec une vitesse de balayage de 10 mV/min pour les différents échantillons.

En complément, le comportement en surintercalation du cobalt sur la matrice initiale $Cu_3Mo_6S_8$ a été étudié (Figure 45).

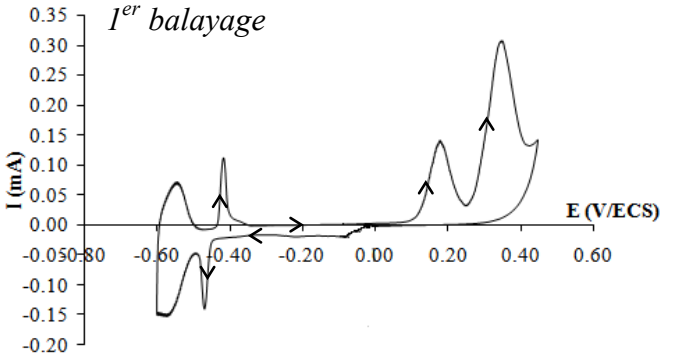
ii) La surintercalation de cobalt dans une matrice de $Cu_3Mo_6S_8$ possédant donc encore des sites d'insertion dans sa structure :

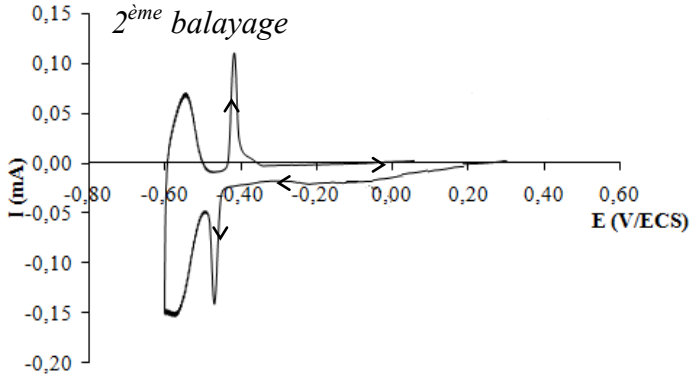
Le premier balayage suivi par voltampérométie en exploration cathodique témoigne d'une intercalation du cobalt malgré la présence de cuivre à la stœchiométrie Cu_3. Le balayage retour anodique montre la désintercalation du cobalt dans la zone de potentiel attendue puis pour une manifestation anodique les signaux relatifs à la désintercalation totale du cuivre de la matrice initiale. Un nouveau cycle ne témoigne plus que du comportement électrochimique du système redox engageant le cobalt.

L'étude électrochimique d'échantillons compacts confirme la réalisation de l'intercalation et la désintercalation de cations dans des éléments actifs compacts et d'épaisseur conséquente de l'ordre de 2 à 5 mm. Les intercalations et désintercalations induisent des variations de volumes de maille avec pour conséquence une fragilisation de la tenue mécanique de la pastille. C'est un phénomène pouvant poser problème dans le comportement des JET.

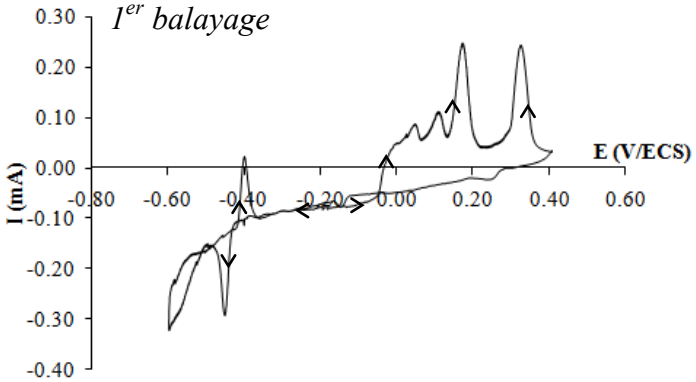
Ces résultats positifs nous ont conduit à vérifier sur la cellule de travail (mini-pilote) le comportement des pastilles compactes Mo_6X_8 élaborées.

$Cu_3Mo_6S_8$ HP
Echantillon enrobé
e = 0,7 mm
S = 1,9 cm²





$Cu_3Mo_6S_8$ PF
Echantillon éclat cible
e = 1,2 mm
S = 2,1 cm²



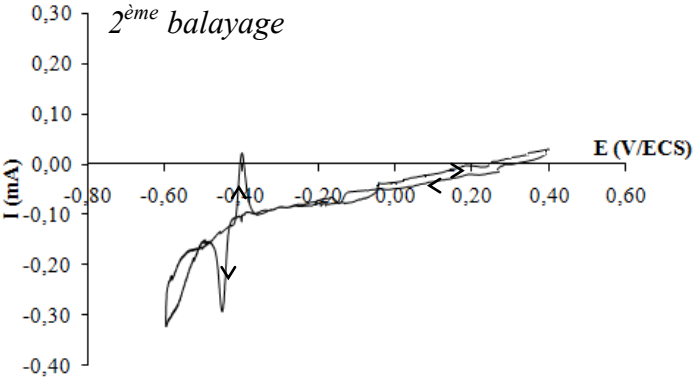


Figure 45 : Voltampérogrammes obtenus lors de la surintercalation du cobalt dans une matrice $Cu_3Mo_6S_8$ avec une vitesse de balayage de 10 mV/min pour les différents échantillons.

II. Mise en place de la cellule : test de fonctionnement de cette cellule sur le système du cobalt et protocole de suivi.

Le dispositif électrochimique ainsi que la méthode de réalisation des pastilles ont été respectivement décrits dans le chapitre 2 et dans la partie 1 du chapitre 3.

En premier lieu, nous avons étudié le comportement des pastilles lors de l'insertion et la désinsertion engageant uniquement le compartiment 1.

Nos études précédentes reposaient sur l'insertion et la désinsertion du cobalt, nous avons entrepris de saturer les pastilles avec ce même cation pour ainsi obtenir les mêmes éléments de comparaison.

Dans un second temps, nous avons effectué des tests de fonctionnement de cette cellule sur le système du cobalt pour aboutir à un transfert du cation d'un compartiment à l'autre. Puis nous avons mis en place un protocole de suivi de la réaction.

Le protocole de mise en route et de fonctionnement du mini pilote de laboratoire est effectué de la manière suivante:

a) Montage de la JET avec prise de contact pour contrôle (facultatif)

b) Assemblage de la double cellule par deux colliers

c) Mise en place des électrolytes

Compartiment 1: 100 mL Na_2SO_4 0,1 M + MSO_4 (0,1 M) avec M= Co.

Compartiment 2: 100 mL Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,1 M

d) Mise en place des électrodes A_1 dans le compartiment 1 et C_2 dans le compartiment 2

e) Mise en place des contrôles potentiométriques (facultatif) en pratiquant le branchement d'un millivoltmètre pour le contrôle des potentiels par rapport à des électrodes de référence (ECS) plongées dans les compartiments 1 et 2 des interfaces 1 et 2 de la JET. Le suivi des potentiels est pratiqué en continu au cours de l'opération de transfert d'ions et ainsi que pour le contrôle du potentiel global appliqué entre A_1 et C_2.

f) Branchement d'un générateur de courant continu en mode intentiostatique avec réglage et contrôle du courant (ampèremètre) et mesure de la quantité d'électricité engagée (coulomètre), entre les électrodes A_1 et C_2.

Ce dispositif est l'élément de base pour l'étude des protocoles de transfert de différents cations. Il permettra également de vérifier les possibilités de traitement d'effluents représentatifs de problèmes de gestion d'effluents industriels.

II.1 Etude des pastilles en montage simple à un seul compartiment

En effectuant la même étude que pour les échantillons massifs, nous avons évalué le comportement de la pastille dans un seul compartiment pour vérifier le processus d'intercalation et de désintercalation du cation dans le réseau hôte.

Le compartiment 1 contient une solution de sulfate de cobalt $CoSO_4$ (0,1 M). On y plonge une électrode de référence (ECS), une contre électrode de platine et l'électrode de travail étant la pastille Mo_6S_8 (S= 4,90 cm², e = 2 mm, diamètre : 25 mm). Le comportement électrochimique de la pastille HP est étudié, par chronopotentiométrie et chronoampérométrie.

Il est nécessaire d'effectuer toutes ces études pour déterminer le meilleur protocole qui sera par la suite employé en double cellule.

L'examen des courbes i=f(t) et E=f(t) ci-dessous permet d'évaluer la quantité de Coulomb mise en jeu dans la réaction électrochimique d'intercalation. Ainsi la quantité de coulomb expérimentale obtenue est évaluée à 1109 C à comparer à la valeur théorique de Q_c = 1132 C obtenue par le biais de la quantité engagée, soit un rendement de 98%. De plus on atteint une saturation des sites superficiels qui se manifeste par la présence de pallier.

Les courbes ampérométriques et potentiométriques (Figure 46) permettent de suivre l'insertion et la désinsertion du cation dans le réseau qui participe à la réaction chimique. Ces résultats confirment la réactivité de la JET de manière quantitative aussi bien en intercalation et en désintercalation.

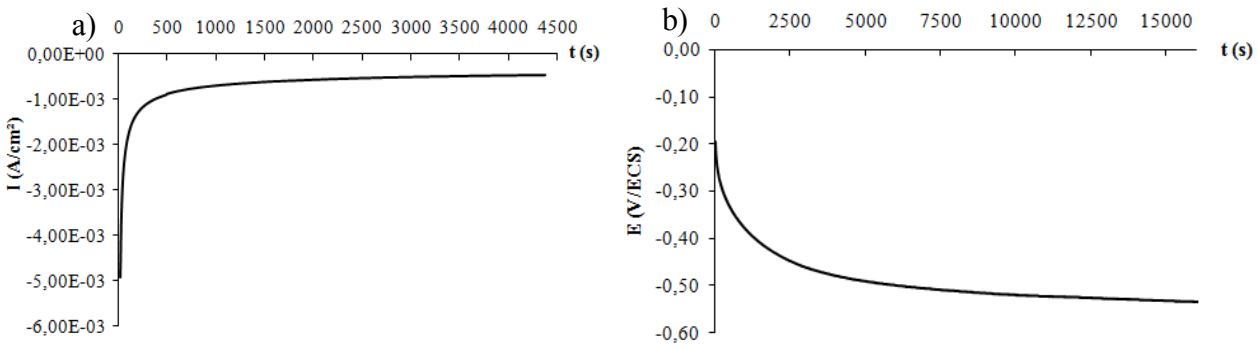


Figure 46 : a) Courbe chonoampérométrique caractéristique obtenue pour l'intercalation du cobalt dans la matrice Mo_6S_8 $E_{imposé}$ = -0,500V/ECS, b) Courbe chonopotentiométrique caractéristique obtenue pour l'intercalation du cobalt dans la matrice Mo_6S_8 $i_{imposée}$ = 7 mA (S=4,90 cm²). (allure initiale)

Remarque : Ce type de montage sera également utilisé pour le conditionnement de la stœchiométrie des jonctions.

II.2 Etude du comportement en transfert

Elément de base de l'étude, l'objectif de ce développement a été la vérification du phénomène de transfert de l'ion cobalt depuis le compartiment 1 source vers le compartiment 2 de réception.
Conformément à son principe, l'opération électrochimique est menée en mode galvanostatique sur deux électrodes fonctionnant en anode dans le compartiment 1 et en cathode dans le compartiment 2. Il faut remarquer qu'une régulation potentiostatique des interfaces n'est pas directement possible. Cependant par régulation de l'intensité il est possible de maintenir un potentiel d'insertion constant.
Les conditions d'étude retenues après les premières expérimentations exploratoires sont :

- compartiment 1 : anode de titane platiné, solution de $CoSO_4$ (1, 0,1 et 0,01 M)
- compartiment 2 : cathode en inox, solution initiale Na_2SO_4 (0,1 M) + H_2SO_4 (0,1 M)
- gamme de densité de courant : 0,05 à 2,5 mA/cm²
- temps global des opérations de transfert prolongée jusqu'à 7 heures de manière à réaliser des transferts accessibles à l'analyse quantitative du cobalt extrait.

Durant l'opération de transfert, nous avons effectué toutes les heures des prélèvements de 1 mL dans le compartiment 2 pour suivre l'évolution de la quantité de cobalt transférée en fonction du temps. Les échantillons prélevés sont ensuite dosés par SAA. De plus, nous avons effectué un suivi des différents potentiels d'interfaces.
L'exploitation de toutes ces données expérimentales permet l'étude des rendements de transfert du cation, des vitesses de transfert, mais aussi d'évaluer les limites du processus.

III. Etude expérimentale du protocole

III.1 Rendements du transfert et bilans faradiques

En étudiant l'évolution des quantités de cobalt transférées en fonction du temps et des densités de courant appliquées Figure 47 nous pouvons conclure que le transfert est directement proportionnel au temps d'électrolyse et aux densités de courant. Le transfert est donc expérimentalement démontré et les rendements faradiques se situent à des valeurs proches de 100% (Figure 48). Ce bon fonctionnement n'est obtenu que pour des densités de courant inférieurs ou égales à 1,6 mA/cm². Pour des valeurs supérieures, le rendement faradique de transfert chute car l'électrolyse ne s'applique plus totalement à la réaction d'intercalation. Les différentes opérations effectuées sur la JET de type Mo_6S_8 ont montré que le réseau hôte sous la forme de pastille compacte se prêtait ainsi aux réactions de désinsertion et d'insertion confirmant le bon fonctionnement des propriétés réversibles d'accueil.
Pour la phase séléniée Mo_6Se_8, l'étude démontre une cinétique d'intercalation quasi nulle des cations Co^{2+} et Ni^{2+}.

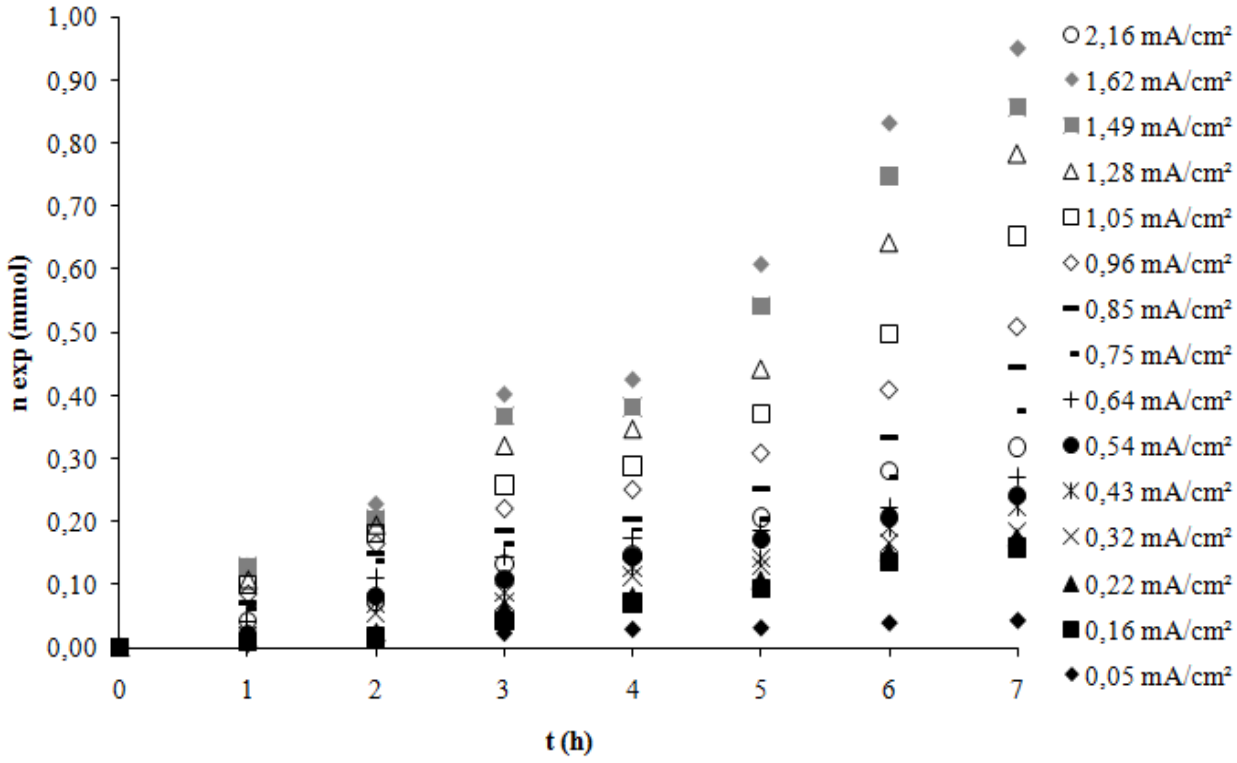


Figure 47 : Evolution de la quantité de cobalt transférée en fonction du temps pour différentes densités de courant appliquées pour une surface active de 4,90 cm².

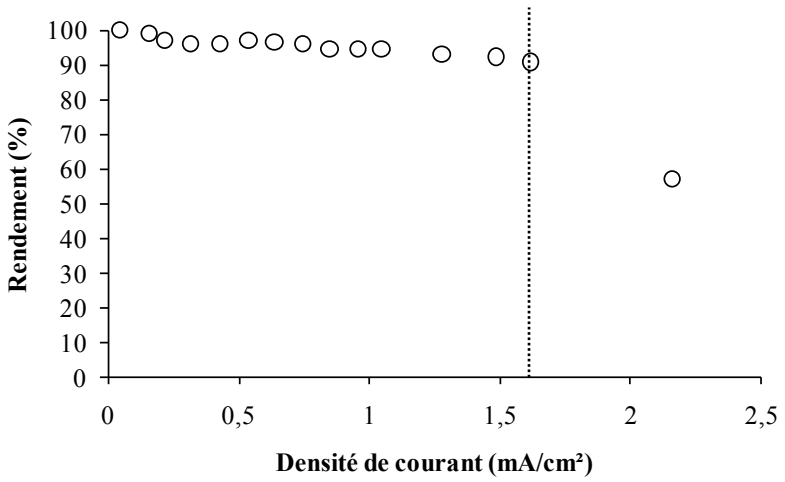


Figure 48 : Suivi du rendement de transfert du cobalt en fonction de la densité de courant.

III.2 Vitesse de transfert

L'étude menée sur le suivi de la quantité de cobalt lors de l'opération de transfert, nous a permis de déterminer la vitesse de transfert du cation en fonction de l'intensité imposée. Cette vitesse correspond à un nombre de moles de cobalt ayant traversé la JET par unité de temps et de surface. On constate que la vitesse de transfert (Figure 49) augmente régulièrement avec la densité de courant jusqu'à une limite de l'ordre de 1,6 mA/cm² avant une chute brutale.

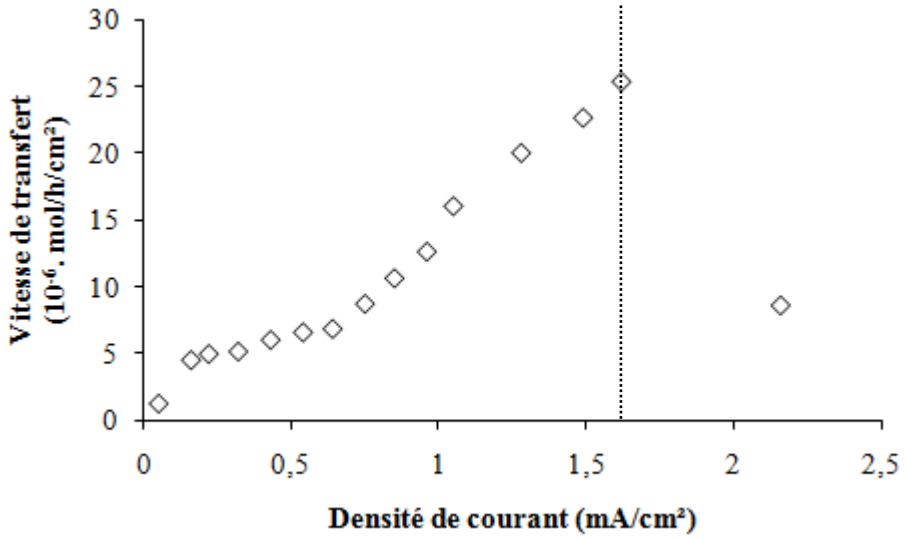


Figure 49 : Evolution de la vitesse de transfert en fonction de la densité de courant pour une pastille de 4 mm d'épaisseur

- Limitation de la vitesse de transfert :

Dans les conditions d'un rendement faradique de 100% la vitesse de transfert est directement représentée par la densité de courant, cathodique pour la réaction d'intercalation et anodique pour la réaction de désintercalation. Une limite de cette vitesse correspond à une saturation des sites disponibles à l'interface d'intercalation et des sites occupés par les cations au niveau de l'interface de désintercalation. Un modèle peut être présenté sur la base du gradient de concentration qui s'établirait entre les deux interfaces dans le solide (Figure 50). Dans ces conditions, le transport des ions est imposé par la mobilité intrinsèque du cation provoqué par le gradient de concentration dans le réseau hôte.

Le profil le plus performant correspond à une stœchiométrie de y/2 pour une réaction réversible :

$$Mo_6S_8 + yM^{2+} + 2y\ e^- \rightleftharpoons M_yMo_6S_8$$

à la stœchiométrie maximale y dans la phase considérée. La valeur de y est variable avec la nature du cation mais pour le cobalt le premier stade d'intercalation est à la valeur y = 1. La vitesse maximale est donc relative au fonctionnement réversible selon :

$$Co_{0,5}Mo_6S_8 + 0,5\ Co^{2+} + e^- \rightleftharpoons Co_1Mo_6S_8$$

Dans ces conditions, il est nécessaire de conditionner la Jonction à la valeur $Co_{0,5}$ par une intercalation préalable du réseau Mo_6S_8. Selon ce modèle primaire, on peut alors attendre différents comportements en fonction des densités de courant appliquée :

a) A faible densité de courant

Il y a suroccupation des sites à l'interface 1 et sous occupation d'importance identique à l'interface 2. Les potentiels d'interface sont ceux des systèmes d'intercalation et de désintercalation du système Co/Mo_6S_8. Le rendement faradique est assuré.

b) Pour une densité de courant limite

Dans ce cas la totalité des sites est mise en œuvre en intercalation à l'interface 1 et en désintercalation à l'interface 2. Le gradient est maximum et se traduit par la vitesse maximale ou limite. Il faut noter que le gradient est dépendant de l'épaisseur de la JET. Le rendement faradique reste assuré à une performance maximale. Les deux interfaces travaillent sur les seules réactions d'intercalation et de désintercalation.

c) Pour une densité de courant supérieure à la limite

Les sites d'intercalation restent saturés mais il y a une réaction de réduction supplémentaire complétant l'intensité à sa valeur imposée. Il se développe en milieu acide la réduction de H^+ avec formation de H_2 pouvant perturber la disponibilité des ions Co^{2+} en solution. Le gradient reste théoriquement maximum.

A l'interface 2, la forte densité de courant se traduit par la désintercalation totale du cation mais avec intervention d'une intensité anodique supplémentaire engageant une réaction d'oxydation complémentaire, notamment la dégradation de la structure hôte et donc là aussi un potentiel relatif à ce comportement.

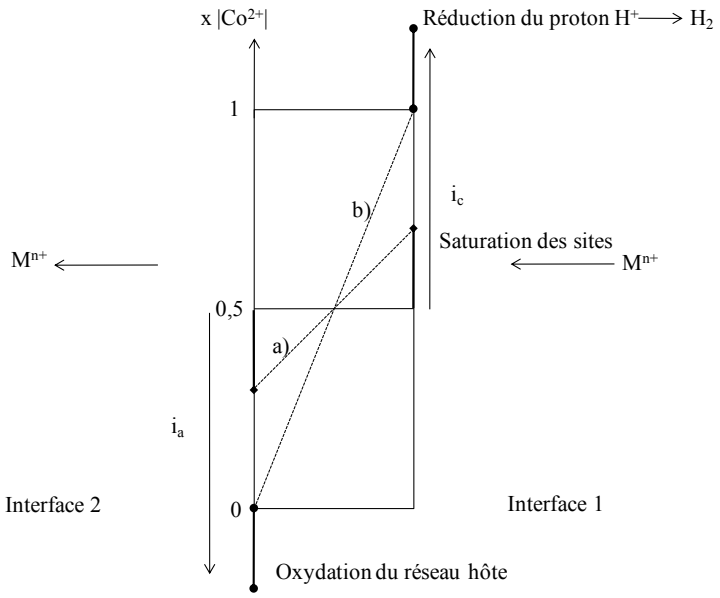


Figure 50 : Schéma du profil linéaire du gradient de concentration

Cette interprétation primaire sera approfondie dans le chapitre 5 mais elle a été directement prise en compte pour les expérimentations sur le transfert en particulier en provoquant le conditionnement systématique des JET à la stœchiométrie de $Co_{0,5}Mo_6S_8$.

III.3 Limites

La Figure 51 présente après une durée d'électrolyse de 7 heures, les rendements faradiques obtenus pour différentes densités de courant ainsi que les potentiels des interfaces d'insertion E_1 et de désinsertion E_2. En effet, lorsque la densité de courant évolue, le rendement de transfert se maintient à des valeurs comprises entre 90% et 100%, ceci est confirmé aussi par l'évolution du potentiel d'insertion et de désinsertion.

Aux fortes densités de courant I>1,6 mA/cm², le rendement observé diminue. Il est limité par plusieurs types de réactions parasites, l'une étant par le système H^+/H_2 mais aussi par le système O_2/H_2. Une autre hypothèse pouvant être avancée à savoir la formation d'un composé $Co_yH_2Mo_6S_8$ selon la réaction proposée pour un régime de transfert stationnaire :

$$y\ Co^{2+} + Mo_6S_8 + ye^- + 2\ H^+ \longrightarrow Co_yH_2Mo_6S_8$$

Comme dans le cas du nickel, il y aurait la formation d'un bronze hydrogéné dans la matrice. Le transfert du cobalt dans ce cas serait obtenu avec un rendement de transfert de 65% seulement. Ces deux réactions limitent la diffusion du cation d'un compartiment à l'autre. De plus, aux basses valeurs de densité de courant (inférieures à 1,6 $mA.cm^{-2}$) les potentiels pris par l'interface n°1 sont situés dans les domaines spécifiques de potentiel pour le développement unique de la réaction électrochimique d'intercalation du cation. De la même manière, le potentiel correspondant de l'interface 2 se place dans la gamme de désintercalation spécifique du cation. L'écart est celui imposé par la position des signaux détectés dans l'étude analytique précédente. Les intensités sont donc les vitesses opposées d'entrée et de sortie du cation de la jonction et le bilan faradique est alors totalement assuré.

Aux fortes densités de courant (supérieures à 1,6 $mA.cm^{-2}$), le potentiel de l'interface 1 subit un recul marqué pour atteindre des valeurs où la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène selon la réaction suivante:

$$2\ H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2\ H_2O$$

L'intensité imposée développe la somme des réactions d'intercalation et de réduction du solvant. De plus à ces valeurs, le potentiel de l'interface désintercalation dans le compartiment 2 augmente et atteint une zone où se développe l'oxydation propre du réseau hôte [60,62] (supérieure à 0,4 V/ ECS). Il y a destruction des matrices selon les réactions (Figure 52) :

$$Mo_6S_8 + 48\ H_2O \longrightarrow 8\ SO_3^{2-} + 6\ MoO_4^{2-} + 96\ H^+ + 68\ e^-$$

Il faut donc éviter impérativement d'atteindre des potentiels de 0,4 V/ECS ce qui correspond dans le cas de pastilles de 2 à 5 mm d'épaisseur à des densités de courants supérieures à 1,6 $mA.cm^{-2}$. Le contrôle des potentiels d'interface est donc impératif.

Le bon fonctionnement du processus est assuré jusqu'à des valeurs de densité de courant de 1,6 mA/cm^2. Jusqu'à cette valeur, l'électrolyse ne provoque que le seul transfert du cation et les potentiels d'insertion-désinsertion (E_1 et E_2) ont des valeurs conformes à la position du potentiel redox Co^{2+}/Mo_6S_8 [60]. Le potentiel global appliqué est de l'ordre de 3V.

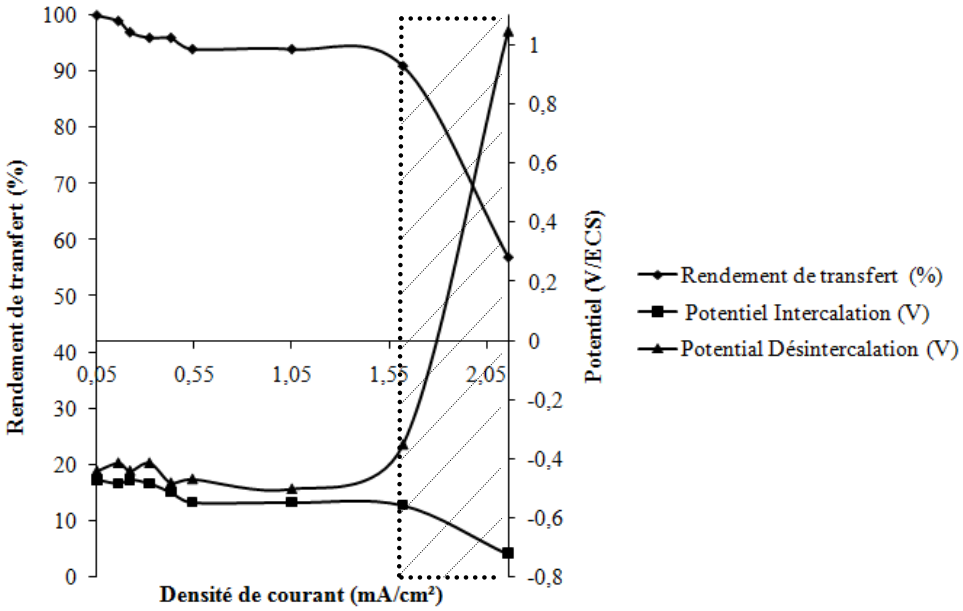


Figure 51 : Suivi du rendement de transfert du cobalt et des potentiels d'interfaces en fonction de la densité de courant (pour une pastille de 4 mm d'épaisseur)

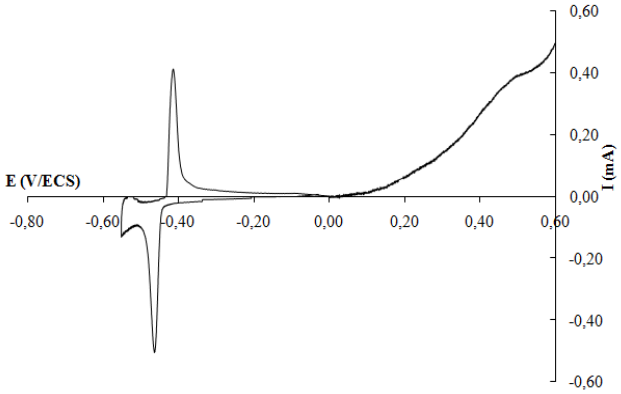


Figure 52 : Comportement électrochimique du système Co^{2+}, $Mo_6S_8/Co_1Mo_6S_8$+ oxydation du réseau hôte (vitesse de balayage : 10 mV/min)

IV. Etude de facteurs influençant le transfert

Un autre volet important du travail a consisté à étudier l'influence de divers paramètres aussi bien chimiques, qu'électrochimiques. Le but de cette étude est de déterminer les conditions chimiques

et électrochimiques d'insertion permettant une sélectivité entre cations. Les paramètres envisagés pour l'étude sont :

- le mode de synthèse de la JET
- la concentration des cations mobilisables, la nature du cation ce paramètre sera étudié dans la troisième partie du chapitre 3.
- l'acidité de la solution cationique

Le prolongement de ces études préalables concerne l'extension à des solutions synthétiques contenant deux cations avec examen des problèmes d'optimisation et des intercalations simultanées.

IV.1 Influence du mode d'élaboration de la jonction

Dans ce développement de vérification du processus de transfert nous avons comparé les performances réciproques de jonction élaborée par pressage à froid puis synthèse thermique (JET référencée PF) et par pressage réactif à chaud (JET référencée HP). Nous rappelons que lors de l'analyse par voltampérométrie, ces composés développent des voltampérogrammes quasi identiques avec cependant des signaux mieux différenciés pour la série HP.

Les disques de 2,5 cm de diamètre de chacun des modes d'élaboration ont été testés avec les mêmes paramètres d'expérimentation. Le Tableau 12 présente les résultats comparés de ce contrôle.

		Mo_6S_8 PF	Mo_6S_8 HP
Compacité (%)		50	92
Epaisseur (mm)		5	2
Rendement (%)	J = 0,32 mA/cm²	82	93
	J = 1,62 mA/cm²	87	98
Vitesse de transfert (mol/h/cm²)	J = 0,32 mA/cm²	$4{,}84.10^{-6}$	$5{,}12.10^{-6}$
	J = 1,62 mA/cm²	$2{,}20.10^{-5}$	$2{,}54.10^{-5}$

Tableau 12 : Résultats de transfert de cobalt pour les deux matrices

On constate que les rendements de transfert et les vitesses de transfert pour Mo_6S_8 PF sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour Mo_6S_8 HP notamment dans le cas des densités de courant élevées.

Ceci peut s'expliquer par la plus faible compacité de l'échantillon PF qui implique des chemins de diffusion plus complexes pour le cation dans la JET PF relativement « poreuse » que dans l'échantillon HP où les cristallites sont quasi jointives. Pour confirmer cette hypothèse il est nécessaire d'élargir l'étude vers l'examen de la mobilité des cations dans ces matrices. Ce point sera détaillé dans le chapitre 5.

IV.2 Influence des paramètres chimiques

Puisque l'étude démontre la possibilité d'extraction et de transfert de cation d'un électrolyte à un autre, ce protocole peut être appliqué à diverses fins, demétallation, abattement en cations, concentration d'effluent, valorisation, mais il demande d'étudier l'influence des paramètres chimiques dans les solutions sources. Le travail s'est porté sur les limitations qui pourraient dépendre de la concentration du cation devant être transféré et le rôle de l'acidité du milieu source.

IV.2.1 Performance du transfert en fonction de la concentration en cobalt de la solution source

L'influence de la concentration en cation de l'électrolyte sur le développement de la réaction électrochimique d'intercalation a déjà été étudiée par C. Boulanger [60] sur le système du Cd^{2+}/Mo_6Se_8 par les tracés voltampérométriques. Ces travaux ont montré que le développement des pics réversibles d'intercalation-désintercalation évolue en fonction du $-\log[M^{n+}]$ conformément à l'évolution prévisible à partir de l'expression de la loi de NERNST appliquée aux systèmes redox dont par exemple :

$$y\ Co^{2+} + Mo_6S_8 + 2ye^- \longrightarrow Co_yMo_6S_8$$

avec $E = E° + 0{,}06/2y \log (Mo_6S_8/Co_yMo_6S_8) + 0{,}06/2y \log |Co^{2+}|^y$

Le développement du signal en fonction du potentiel dépend donc de la valeur 0,06/2 log $|Co^{2+}|$ soit une évolution théorique en 30 mV par décade de variation en concentration.

La Figure 53 confirme cette évolution lors des tracés i = f(E) sur une électrode à lit de cristallites Mo_6S_8 avec les concentrations de $|Co^{2+}|$ égale à 10^{-1} puis 10^{-2} M. Le décalage des pics est sensiblement de 30 mV celui prévu par la loi de NERSNT.

Par contre pour des concentrations plus faibles < 10^{-3} M, les signaux quittent leur aspect de pics, s'étalent dans l'échelle de potentiel en réduction. Les pics de désintercalation restent cependant bien définis. Ces allures impliquent un approvisionnement de l'interface plus faible car c'est le phénomène diffusionel de l'ion cobalt en solution qui devient limitatif de la réaction électrochimique. Ce point est particulièrement important dans le cas d'opération de transfert qui seraient dédiées à l'extraction de cations dans des solutions sources de faible teneur pour des opérations de dépollution par exemple.

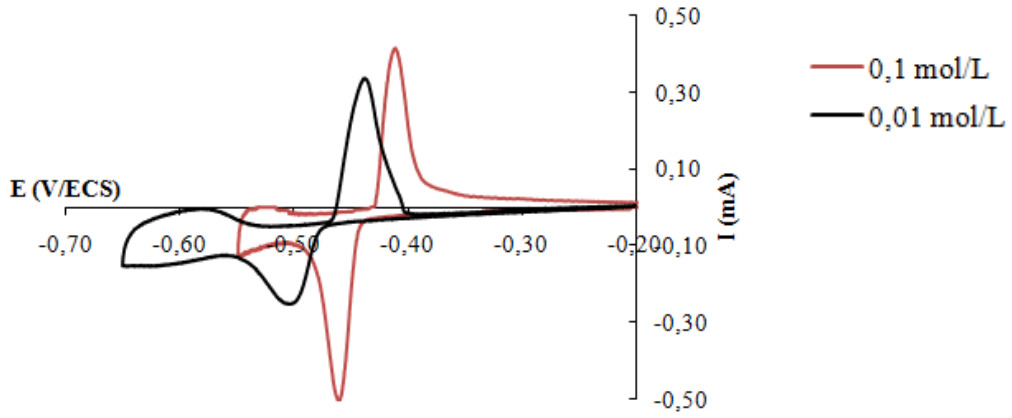


Figure 53 : Voltampérogramme du système Co^{2+}, Mo_6S_8 (0,1M) en fonction de la concentration du cobalt, vitesse de balayage = 10 mV/min (lit de cristallites)

C'est dans cette perspective que nous avons mené des études de transfert du cation Co^{2+} toujours pris comme élément de référence en travaillant sur des solutions sources de différentes concentrations (2M, 1M, 0,1M, 10^{-2}M, 10^{-3}M, 10^{-4}M) et pour différentes densités de courant et en relevant le potentiel des deux interfaces. L'étude a été développée sur une JET inchangée de 4 mm d'épaisseur élaborée en Mo_6S_8 HP.

La Figure 54 présente l'ensemble des évolutions de potentiels des interfaces d'intercalation, de désintercalation, de la tension appliquée globalement à la cellule pour les différentes concentrations et à différentes densités de courant. De manière significative, le potentiel relatif à l'intercalation évolue légèrement vers des valeurs plus cathodiques lorsque la concentration en cobalt diminue conformément à l'application logique de la loi de NERNST. De plus ce potentiel évolue également vers des valeurs plus basses de manière à permettre l'application de densités de courants cathodiques plus élevées ceci jusqu'à des valeurs de l'ordre de 2 mA/cm². Une forte rupture de pente dans les relevés E = f(J densité de courant) marque l'instant de passage à une réaction cathodique supplémentaire, réduction de H^+, et le rendement faradique de 100% n'est plus assuré. Les potentiels mesurés sont relatif à un comportement cinétique de la réduction du proton sur la matrice Mo_6S_8.

En ce qui concerne le fonctionnement de l'interface de désintercalation dans le deuxième compartiment, il est à remarquer que seules les matrices travaillant à partir de solutions concentrées supérieures à 10^{-2}M dans le compartiment 1 maintiennent le potentiel attendu pour la réaction de désintercalation (zone de potentiel de -0,500 à -0,100 V/ECS) et ceci se limitant ici aussi à des densités de courant inférieures à 2 mA/cm². Pour des densités de courant plus importantes le potentiel de travail de l'interface passe à des valeurs de l'ordre de +0,500 V/ECS et au-delà. La réaction anodique ne concerne plus la seule désintercalation électrochimique mais aussi et de manière catastrophique l'oxydation du réseau hôte. Il est donc impératif pour cette raison de ne pas provoquer la mise dans cet état de potentiel et ce phénomène semble être dans nos conditions expérimentales obtenu pour des densités de courant supérieures à 2 mA/cm².

L'examen de l'évolution du potentiel global à appliquer en fonction des concentrations démontre de manière logique une augmentation de la valeur avec la croissance de la densité de courant. La participation très précoce de la réduction de H^+ lorsque les concentrations en cobalt sont faibles (10^{-3}, 10^{-4}M) se marque aussi par un potentiel à appliquer plus important.

L'opération de transfert électrochimique de l'ion cobalt n'est efficace que pour des solutions sources de concentrations supérieures à 10^{-2}M et des densités de courant inférieures approximativement à 2 mA/cm². Ces limites sont relatives à des JET élaborées par Hot Pressing et pour des épaisseurs de 2 à 4 mm.

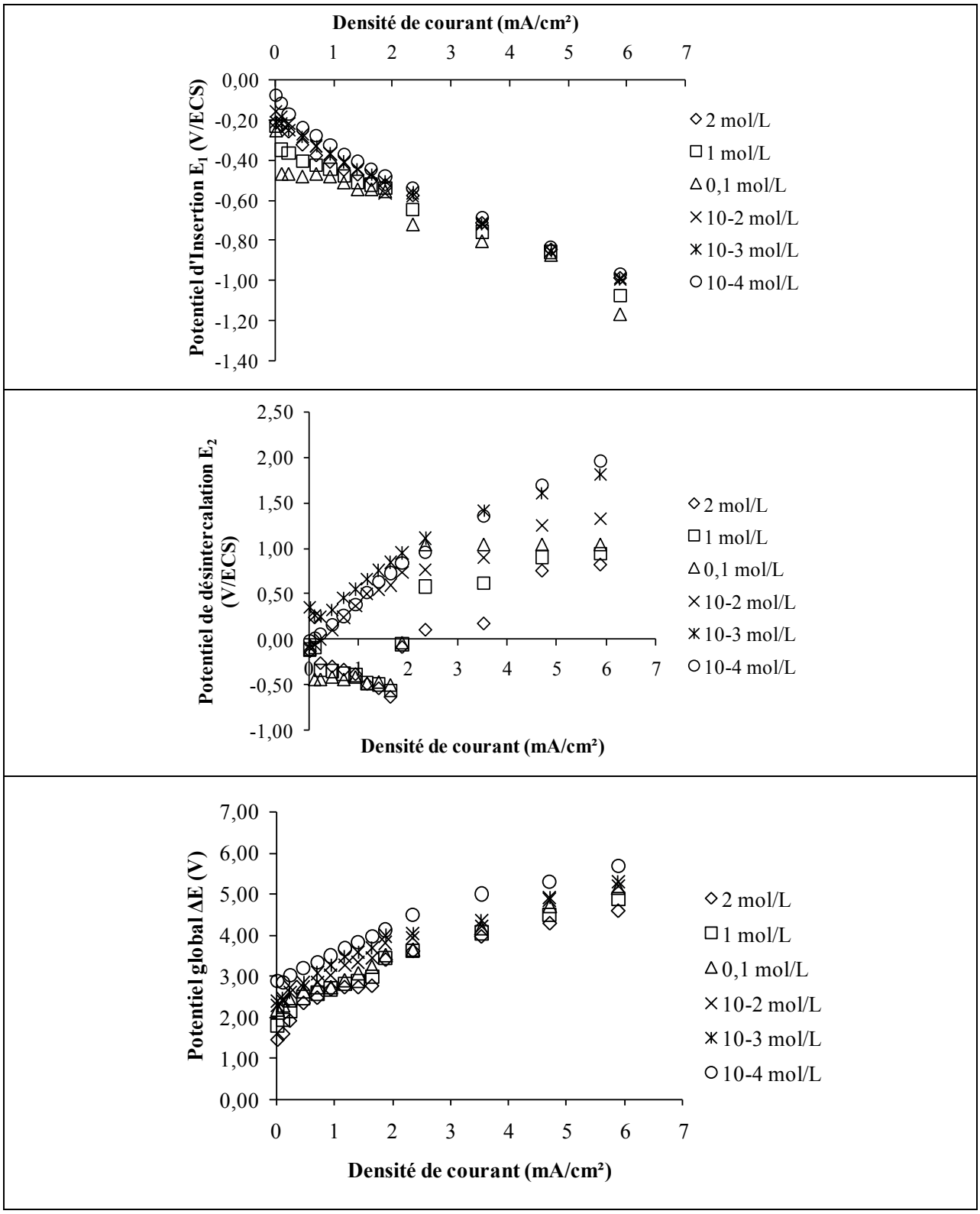


Figure 54 : Variation du potentiel d'intercalation, de désintercalation et du potentiel global ΔE à différents densités de courant pour différentes concentrations.

IV.2.2 Influence de l'acidité de la solution source

Il est nécessaire de vérifier l'influence du paramètre pH, si on envisage une application de l'opération de transfert à partir de solutions d'origine industrielle, qui sont de manière générale issue de traitement acide pour assurer la solubilité du cation.

Il est à remarquer que le système redox d'intercalation-désintercalation ne fait pas intervenir de proton si le cation est simplement solvaté. Dans ce cas il ne doit pas avoir d'influence de la présence de proton sur le développement électrochimique du système. Pour vérifier ce fait une étude analytique du système Co^{2+}/Mo_6S_8 a été effectuée par voltampérométrie.

La Figure 55 rassemble les tracés expérimentaux obtenus sur électrode à lit de cristallites Mo_6S_8 pour des solutions 0,1 M en sulfate de cobalt l'une en milieu Na_2SO_4 1 M de pH mesuré = 5 et l'autre en milieu H_2SO_4 1 M de pH = 0. On constate qu'à tous paramètres expérimentaux identiques la présence d'acide n'influe pas sur la position du système réversible d'intercalation. Seul le développement prononcé de la réduction de H^+ en milieu acide impose une limite d'exploration et de travail électrochimique dés le domaine de potentiel inférieur à -0,600 V/ECS.

En l'absence de proton, il est possible de constater une amorce d'un phénomène supplémentaire d'intercalation et de désintercalation mais que nous n'avons pas étudié spécifiquement.

Cette étude montre que le milieu acide est compatible avec le processus de transfert électrochimique de l'ion cobalt et n'apporte pas de limitation au développement des processus interfaciaux.

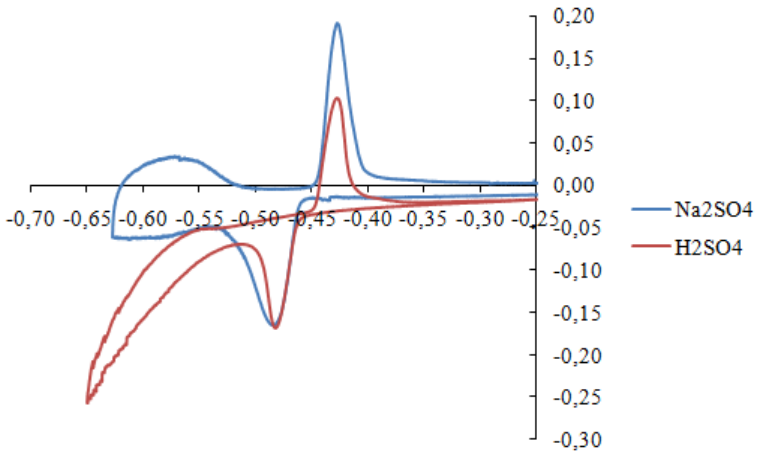


Figure 55 : Voltampérogramme du système Co^{2+}, Mo_6S_8 (0,1M) en fonction du pH, vitesse de balayage = 10 mV/min.

V. Bilan et discussions

L'objectif de mettre à profit les systèmes réversibles d'intercalation et de désintercalation électrochimiques du cation métallique Co^{2+} pris comme cation de référence se confirme comme un protocole performant. Le bilan des expérimentations démontre la potentialité de ce type de processus pour la gestion de cations en solution à partir du couplage des propriétés électrochimiques d'une jonction électrochimique de transfert JET élaborée sous forme de pastille de 2 à 4 mm d'épaisseur. Il s'établit que le transfert d'une solution source pouvant être représentatif d'un effluent à un autre électrolyte de valorisation s'effectue sans transfert d'aucune autre espèce chimique dans un sens ou dans l'autre. Pour des solutions sources de concentrations importantes 0,1 à 1 M, la vitesse maximale de transfert est de $1{,}3.10^{-5}$ mol/h/cm² et correspond, à une épaisseur de jonction de 4 mm, à une densité de courant maximale de 1,6 mA/cm². Le processus se développe avec l'application d'un potentiel global de 3 V.

Il faut en final à cette étude remarquer que le protocole de transfert se développe très correctement pour des solutions sources de concentrations en cobalt égale ou supérieure à 10^{-2} M. Pour des concentrations plus faibles, il est impératif de pratiquer le transfert avec de basses densités de courant. Il s'ensuit des vitesses de transfert très lentes incompatibles avec une application au traitement d'effluents.

Dans cette démarche de validation du protocole, un certain nombre de points techniques ont déjà subi les premières optimisations. Pour l'élaboration des JET, il a été adopté une synthèse et mise en forme de disques épais au moyen de pressages réactif à chaud conduisant à des compacités de 98% du matériau ternaire $Cu_3Mo_6S_8$.

Une fragilité mécanique peut apparaitre due aux variations des paramètres de maille si des opérations de désinsertion totale sont effectuées. Il est donc nécessaire d'éviter des transformations extrêmes des pastilles en maintenant une faible proportion de cuivre dans la matrice.

Une fragilité chimique s'est aussi manifestée lorsque l'interface (2) de désintercalation subit un courant élevé supérieur au courant de désinsertion du cation. La matrice se dégrade progressivement jusqu'à se percer. Il est donc nécessaire de surveiller le potentiel de travail pour qu'il reste affecté à la seule réaction de désinsertion. Si ces conditions sont respectées, nous

avons constaté que les performances de JET se maintiennent sans problème lors de leurs utilisations répétées à l'intérieur des limites des paramètres électrochimiques définis.

Le bilan de ce développement initial confirme la potentialité du processus. Ayant démontré l'efficacité du transfert électrochimique du cobalt, il a été envisagé l'extension de l'étude à d'autres cations.

CHAPITRE 4

Etude du transfert de différents cations métalliques et de mélanges

1ère Partie : Etude du transfert de différents cations métalliques

I. Présentations

Par l'étude du comportement du cation cobalt, un protocole de transfert électrochimique d'ion métallique a été établi. Devant la potentialité de ce type d'extraction nous avons étendu les investigations aux cations susceptibles d'être traités et susceptibles de se prêter à des réactions d'intercalation-désintercalation dans les phases de Chevrel sulfurées et séléniées Mo_6S_8 et Mo_6Se_8. Ce sont des ions de rayons ioniques < 0,1 nm et ils correspondent à la plupart des métaux industriels Co, Ni, Fe, Cd, Zn, Mn, Cu. Ils peuvent figurer dans les nombreux problèmes de gestion d'effluents et de rejets solides lixiviables. Un élément important de cette prolongation a été de porter l'effort d'investigation sur les possibilités de sélectivité du process face à des mélanges de cation.

Avant de présenter le travail relatif à l'extraction possible de ces cations, nous rappelons brièvement l'état de l'art sur les méthodes d'extraction pratiquer actuellement sur les effluents industriels. Pour la gestion de ces effluents, les industriels ont à leur disposition un certain nombre de solutions techniques qui sont fonction de la nature des métaux et des flux à traiter. Parmi les techniques d'extraction [105,106,107,108,109,110,111,112,113,114], nous pouvons citer par exemple :

- les résines échangeuses d'ions
- la cémentation et l'électrodéposition des métaux
- l'osmose inverse
- l'ultrafiltration
- l'électroflotation
- les techniques physico-chimiques des stations d'épuration (formation de boues d'hydroxydes orientées ensuite vers les centres d'enfouissement technique de classe 1).

On connaît déjà les procédés utilisant comme paroi de séparation des membranes ou résines échangeuses d'ions. Les procédés de séparation et de concentration utilisant des membranes synthétiques sont nombreux et d'applications très diverses. Dans le domaine de recherche de protocoles électrochimiques pour la gestion et la valorisation de déchets minéraux liquides ou

solides produits par les industries, notre projet s'oriente sur un nouveau protocole d'extraction sélective de cations.

Le principe de fonctionnement de la JET est différent de celui des procédés électromembranaires. Il est en effet fondé sur le développement des réactions d'intercalation-désintercalation se développant de manière simultanée et par voie électrochimique, provoqué par la mise en œuvre du processus global d'électrolyse aux bornes de la double cellule. Contrairement à la JET, les membranes échangeuses d'ions ne permettent pas la séparation d'ions de même charge, il est donc impossible d'extraire sélectivement un cation métallique A^{x+} par rapport à un autre B^{x+}. Il faut également noter que lorsque les membranes échangeuses d'ions ne sont pas soumises à un champ électrique, elles perdent toute sélectivité. La JET est étanche et évite toutes fuites même en absence de champ électrique.

Les investigations ont porté sur les étapes suivantes :

- Etude voltampérométrique :

Pour la connaissance primaire des potentiels de travail susceptibles de permettre l'accès à des transferts sélectifs dans les mélanges nous avons, comme pour le cobalt, entrepris l'analyse électrochimique des différents systèmes redox de chaque cation.

- Etudes des processus de transfert :

Elles ont été conduites dans un premier travail sur les cations seuls puis dans le cas de solutions sources constituées de mélanges de deux cations généralement choisis pour être représentatifs de cas industriels concrets.

II. Etude analytique

Après le travail initial sur le transfert de l'ion Co^{2+}, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique des phases de Chevrel (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8) dans différents électrolytes (Zn, Mn, Fe, Ni, Cd, Cu).

Les voltampérogrammes obtenus définissent les domaines de potentiel à respecter pour le développement spécifique des réactions d'intercalation et de désintercalation pour chaque stœchiométrie $M_yMo_6S_8$ et $M_yMo_6Se_8$. Les étapes d'intercalation se présentent sous forme de pics successifs et de manière réversible, les balayages inverses provoquent des pics anodiques

(désintercalation) des étapes correspondantes. La moyenne des potentiels de pics cathodique et anodique de chaque étape permet de donner un positionnement en potentiel pour le système redox à une stœchiométrie y donnée et la concentration du cation en solution soit 0,1 M dans notre cas. Pour chacune des matrices et chacun des cations, nous remarquons dans un premier temps que le potentiel de première insertion de chaque cation dépend de la nature du cation inséré. La classification des systèmes redox dans une échelle de potentiel sera présentée en fin de partie.

II.1 Systèmes Ni^{2+}, Mo_6X_8 (avec X= S, Se)

Comme le cobalt, l'ion nickel est un élément valorisable. L'étude de la possibilité de transfert à partir de solutions-rejets est donc importante.

En examinant le voltampérogramme relatif à l'ion Ni^{2+} sur l'électrode à lit de cristallite (Figure 56), on constate le développement d'un premier signal correspondant à l'intercalation du nickel jusqu'à la stœchiométrie donnée de $Ni_2Mo_6S_8$ (analyse en fluorescence X) conforme à la bibliographie [103]. De plus, le cliché RX confirme aussi la formation de cette phase cristalline avec des paramètres de maille a_H= 9,48 Å, c_H= 10,21 Å qui se rapprochent des données bibliographiques [103]. Le domaine de potentiel concerné est très proche de celui concernant l'intercalation du Co^{2+} dans la même matrice. Cette observation est tout à fait en accord avec la complexité de la chimie du Co et du Ni quant à leur séparation. Bien marqué dans le cas du nickel, l'étape d'intercalation du seul cation nickel est suivie d'une étape supplémentaire de réduction dés -0,400 V/ECS, marqué comme un plateau décrit par W. Schramm comme la formation d'un bronze hydrogéné selon [61,115] :

$$Ni_2Mo_6S_8 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow Ni_2H_2Mo_6S_8$$

La formation de cette phase a été confirmée par RMN et spectrométrie de masse dans les travaux de cet auteur. Ce comportement électrochimique laisse supporter des possibilités de transfert par la méthode d'une JET en se maintenant dans le domaine du premier signal d'intercalation.

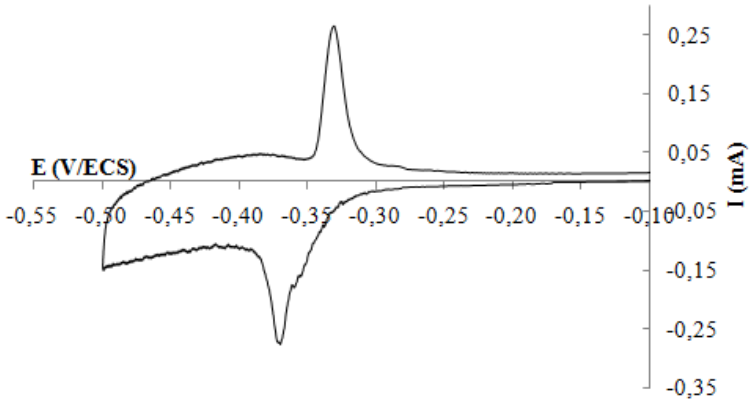


Figure 56 : Voltampérogramme du système Ni^{2+}, Mo_6S_8/ $Ni_2H_2Mo_6S_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

Si on mène la même étude analytique sur la matrice Mo_6Se_8 (Figure 57), on ne distingue aucune manifestation électrochimique d'intercalation et de désintercalation du cation dans la phase séléniée.

Ce résultat ne s'accorde pas avec des études antérieures menées par Schramm ainsi que C. Boulanger [59,60,61]. Devant ce désaccord, de multiples études de notre part effectuées sur les matrices Mo_6Se_8 mais d'origine différente (synthèse directe ou désintercalation des phases $Ni_{1,32}Mo_6Se_8$ de voie céramique) ont été conduites. Elles amènent aux mêmes constats d'une non intercalation du cobalt dans la phase séléniée. Ces résultats sont en contradiction avec les données bibliographiques existantes.

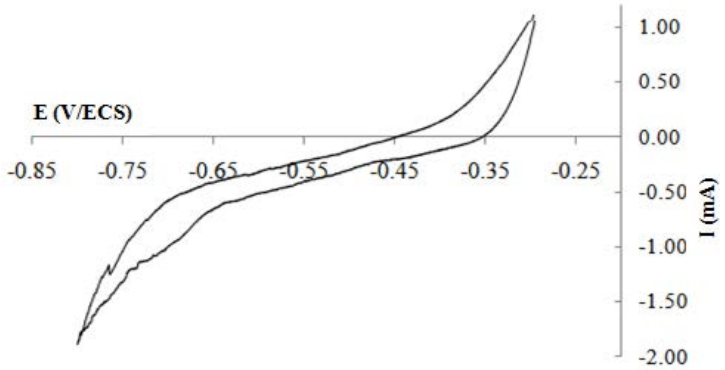


Figure 57 : Voltampérogramme du système Ni^{2+}, Mo_6Se_8 (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

II.2 Systèmes Fe^{2+}, Mo_6X_8 (X = S, Se)

Troisième élément de la triade Fe-Co-Ni, le cation Fe^{2+} est un élément incontournable dans la composition des effluents industriels et sa présence impose l'étude de son comportement en intercalation électrochimique. Les voltampérogrammes des études analytiques sont très proches de ceux obtenus avec le cobalt et le nickel (Figure 58). Un premier signal correspond de manière bien définie à la formation de la phase $Fe_{1,96}Mo_6S_8$ (analyse en fluorescence X) conforme à la bibliographie [115]. De plus, le cliché de RX confirme aussi la formation de cette phase cristalline avec les paramètres de maille a_H= 9,52 Å, c_H= 10,25 Å qui se rapproche aux données bibliographiques [103]. Un deuxième groupe plus complexe se marque sous la forme de palier mais nous n'en avons pas étudié la réaction. Elle est certainement à rapprocher de celle donnée pour le nickel avec peut être la formation d'un bronze ici aussi si l'on se reflète au cas du nickel. Il est à constater que le domaine de potentiel d'intercalation du Fe^{2+} est très proche de ceux du cobalt et du nickel.

Pour la structure hôte Mo_6Se_8 aucun signal d'intercalation n'apparaît. Ce comportement rejoint ceux de cette matrice séléniée vis à vis du Co^{2+} et du Ni^{2+}.

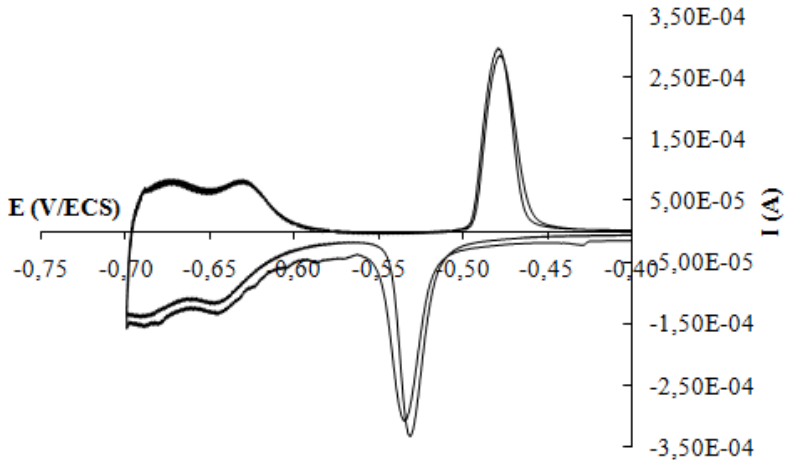


Figure 58 : Voltampérogramme du système Fe^{2+}, Mo_6S_8 /$Fe_2Mo_6S_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

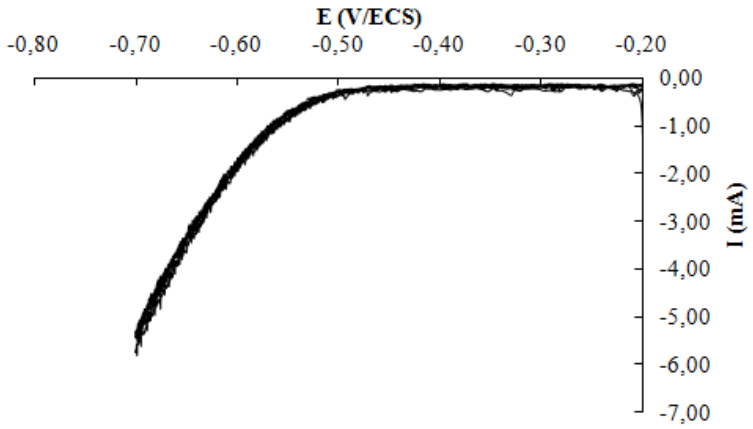


Figure 59 : Voltampérogramme du système Fe^{2+}, Mo_6Se_8 /$Fe_xMo_6Se_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

II.3 Systèmes Cd^{2+}, Mo_6X_8 (avec X = S, Se)

L'insertion du cadmium se produit dans les phases soufrées et séléniées, soit en une seule étape pour Mo_6S_8 soit en deux étapes successives pour Mo_6Se_8 bien différenciées.

- Mo_6S_8 :

Le voltampérogramme du cation Cd^{2+} (Figure 60) présente un seul signal d'insertion (à – 0,560 V/ECS) et de désinsertion (à – 0,5 V/ECS) en accord avec les résultats de C. Boulanger [60,96] et de W. Schramm [115], conduisant à la composition finale $Cd_2Mo_6S_8$ (paramètres de maille : a_H= 9,52 Å, c_H= 10,83 Å). Ceci correspond à une insertion simultanée dans les sites 1 et 2.

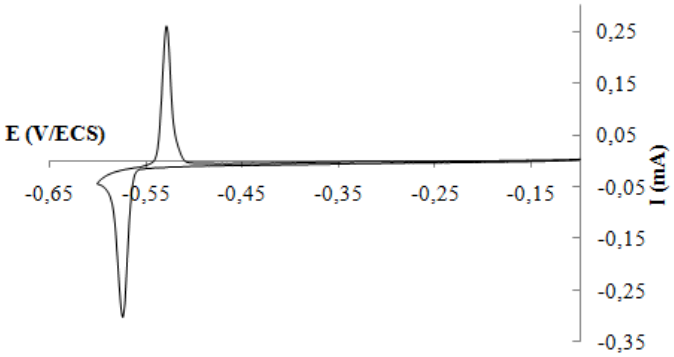


Figure 60 : Voltampérogramme du système Cd^{2+}, Mo_6S_8 /$Cd_2Mo_6S_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min.

- Mo_6Se_8 :

Dans le cas de la phase séléniée Mo_6Se_8, l'insertion électrochimique du cadmium (Figure 61) s'effectue en deux étapes successives (E= - 0,375 V/ECS $Cd_1Mo_6Se_8$, E= - 0,550 V/ECS $Cd_2Mo_6Se_8$). L'existence de ces deux stades d'insertion avait déjà été confirmée par les travaux de C. Boulanger [60,96] et P. Dolscheid [116]. La composition maximale obtenue est $Cd_2Mo_6Se_8$ et suggère une occupation du cation dans les deux sites 1 et 2 (paramètres de maille : a_H= 9,79 Å, c_H= 11,36 Å). Donc les deux signaux correspondent à une occupation successive des sites, d'abord le site 1 puis le site 2. Il doit être remarqué que le premier stade d'intercalation du cadmium est obtenu à des valeurs de potentiel relativement hautes E° = -0,300 V/ECS marquant une forte affinité de ce cation pour le site 1.

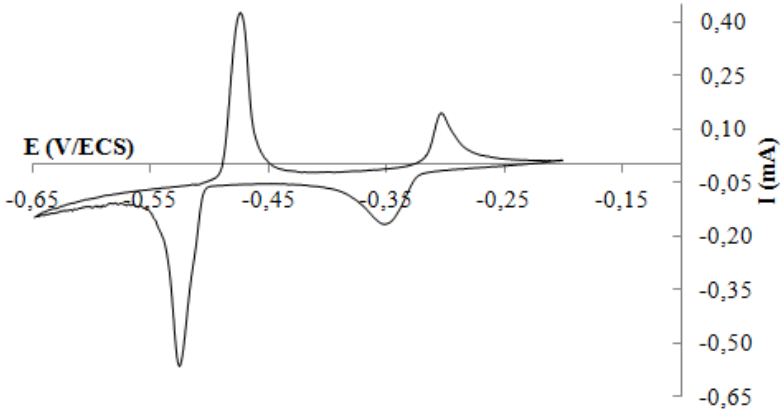


Figure 61 : Voltampérogramme du système Cd^{2+}, Mo_6Se_8 /$Cd_2Mo_6Se_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

II.4 Systèmes Zn^{2+}, Mo_6X_8 (X= S, Se)

L'étude électrochimique de l'insertion du zinc dans les binaires (Mo_6S_8, Mo_6Se_8) donne les résultats suivants :

- Mo_6S_8 :

En étudiant le voltampérogramme du réseau Mo_6S_8 dans les solutions de zinc (Figure 62), on constate le développement d'un premier signal dès -0,550 V/ECS qui, d'une manière inhabituelle, ne se marque pas un signal de désintercalation bien défini.

Pour les explorations menées au delà de -0,700 V/ECS, un deuxième stade d'intercalation se manifeste avec développement de deux voire trois pics imbriqués mais bien réversibles. Notre étude est en accord avec les données bibliographiques [60,95,115] et confirme dans une première étape une intercalation au stade $Zn_1Mo_6S_8$ puis pour un domaine de potentiel plus négatif le développement complémentaire :

$$Zn^{2+} + 2e^- + Zn_1Mo_6S_8 \longrightarrow Zn_2Mo_6S_8$$

La phase $Zn_2Mo_6S_8$ obtenue est confirmée par l'analyse fluorescence X et aussi par le cliché RX. La formation de cette phase cristalline (paramètres de maille : a_H= 9,85 Å, c_H= 10,67 Å) est conforme à la bibliographie [103].

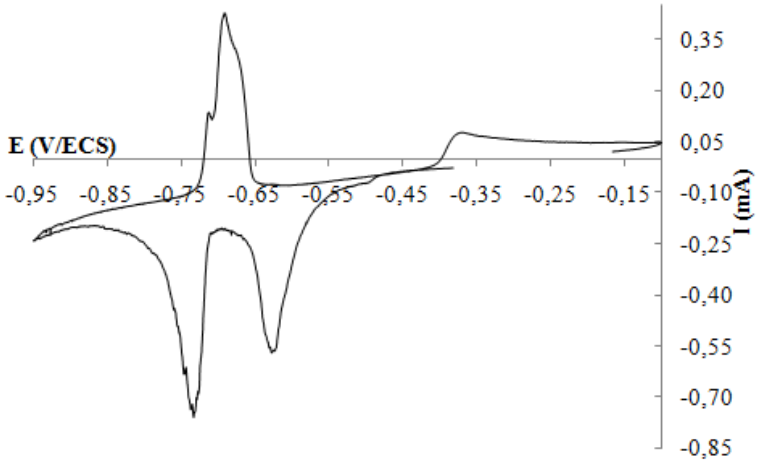


Figure 62 : Voltampérogramme du système Zn^{2+}, Mo_6S_8 /$Zn_2Mo_6S_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

- Mo_6Se_8 :

L'insertion du zinc dans la phase séléniée Mo_6Se_8 (Figure 63) s'effectue en deux étapes correspondant aux compositions suivantes : $Zn_{0,9}Mo_6Se_8$ et $Zn_2Mo_6Se_8$ [103]. La composition maximale $Zn_2Mo_6Se_8$ obtenue est confirmée par le cliché RX (paramètres de maille : a_H= 9,90 Å, c_H= 10,73 Å) et l'analyse en fluorescence X. Ces résultats sont conforment aux données bibliographiques [103]. Le comportement électrochimique du cation Zn^{2+} dans Mo_6Se_8 est proche de celui du cadmium.

Comme pour le cas du cadmium, l'occupation du zinc dans la structure Mo_6Se_8 est successive dans les sites 1 et 2 et se traduit par le développement d'un premier stade réversible bien défini puis d'une intercalation complémentaire jusqu'à la stœchiométrie Zn_2 en un groupe de signaux imbriqués mais bien réversibles.

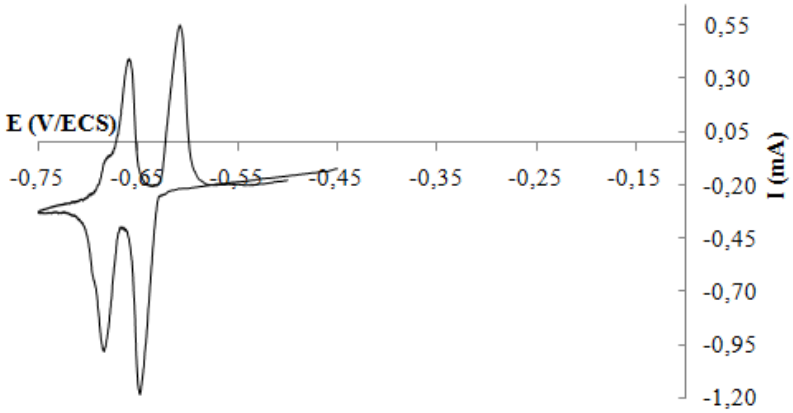


Figure 63 : Voltampérogramme du système Zn^{2+}, Mo_6Se_8 /$Zn_2Mo_6Se_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

II.5 Systèmes Mn^{2+}, Mo_6X_8 (X = S, Se)

Elément non déposable à l'état métallique, le manganèse s'intercale dans les phases de Chevrel.

- Mo_6S_8 :

Comme pour le cadmium et le zinc, l'ion manganèse s'intercale en plusieurs étapes dans la matrice sulfurée (Figure 64).

Le voltampérogramme présente trois stades :

- premier signal entre -0,600 et -0,700 V/ECS
- deuxième signal entre -0,700 et -0,850 V/ECS
- troisième signal entre -0,850 et -0,950 V/ECS

Nos résultats sont en accord avec les données bibliographiques [60]. Cependant identifiables notamment par la bonne sélectivité des signaux de désintercalation. Ces trois stades d'insertion correspondent aux compositions suivantes :

- $Mn_1Mo_6S_8$
- $Mn_{1,38}Mo_6S_8$
- $Mn_{1,94}Mo_6S_8$

La composition maximale $Mn_{1,94}Mo_6S_8$ obtenue est confirmée par le cliché RX (paramètres de maille : a_H= 9,92 Å, c_H= 10,75 Å) et l'analyse en fluorescence X. Ces résultats sont conforment aux données bibliographiques [103].

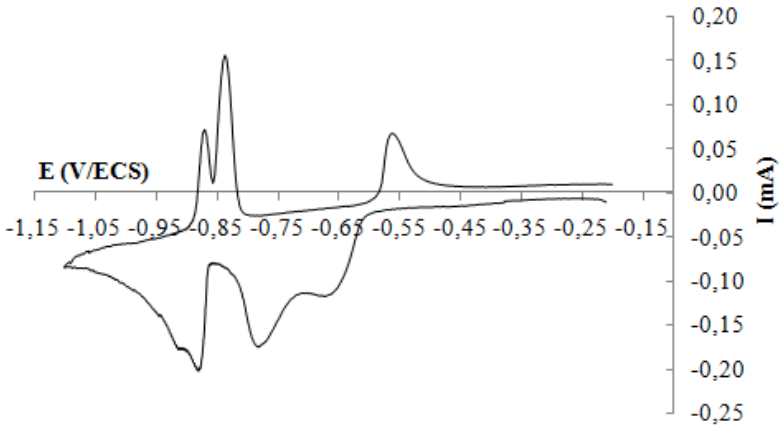


Figure 64 : Voltampérogramme du système Mn^{2+}, Mo_6S_8 /$Mn_{1,94}Mo_6S_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min.

- Mo_6Se_8 :

En explorant le voltampérogramme du système Mn^{2+}/Mo_6Se_8 (Figure 65), on observe l'apparition de trois signaux électrochimiques plus au moins réversibles. Selon les données bibliographiques [60,101,115,116], la composition des phases obtenues pour chaque stade sont les suivantes :

- à E= -0,890 V/ECS : $Mn_{0,53}Mo_6Se_8$
- à E= -0,900 V/ECS : $Mn_{0,82}Mo_6Se_8$
- à E= -1,000 V/ECS : $Mn_{1,24}Mo_6Se_8$

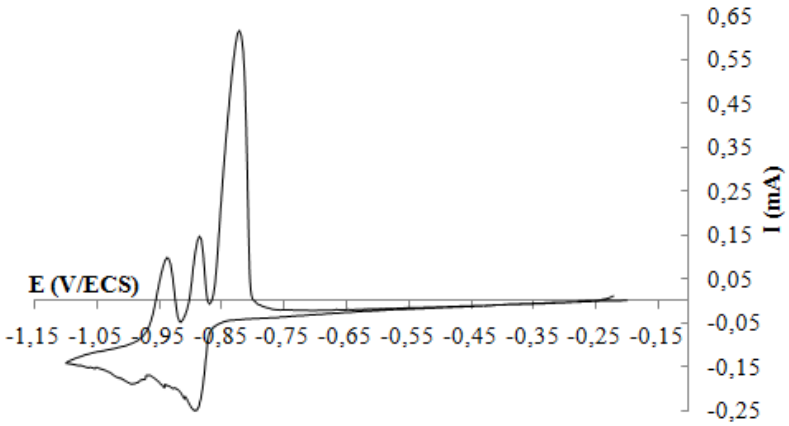


Figure 65 : Voltampérogramme du système Mn^{2+}, Mo_6Se_8 /$Mn_{1,24}Mo_6Se_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

La formation de la phase cristalline $Mn_{1,24}Mo_6Se_8$ est confirmée par l'analyse fluorescence X et le cliché RX (paramètres de maille : a_H= 9,25 Å, c_H= 11,51 Å). Ceci est tout à fait conforme à la bibliographie [103].

II.6 Systèmes Cu^{2+}, Mo_6X_8 (X = S, Se)

L'ion cuivrique en solution aqueuse est facilement extrait à l'état métallique par la voie de l'électrodéposition. Il est donc d'une importance moindre d'envisager des opérations de transfert. Cependant la synthèse des matrices de Mo_6S_8 étant envisagée par désintercalation des cations Cu^I des phases de synthèse notamment $Cu_3Mo_6S_8$, il était intéressant de reprendre rapidement l'analyse électrochimique des étapes d'insertion.

- $\underline{Mo_6S_8}$:

L'insertion électrochimique du cuivre dans Mo_6S_8 s'effectue en quatre étapes (Figure 66) :

- le premier signal de réduction s'étend entre 0,350 et 0,300 V/ECS correspondant à la composition $Cu_{1,27}Mo_6S_8$
- le second de 0,290 à 0,250 V/ECS : $Cu_{1,48}Mo_6S_8$
- le troisième entre 0,250 à 0,160 V/ECS : $Cu_{2,58}Mo_6S_8$
- le quatrième signal de 0,160 à 0,100 V/ECS : $Cu_{3,48}Mo_6S_8$

Ces résultats sont en accord avec les données bibliographies [66,103]. La composition maximale obtenue $Cu_{3,48}Mo_6S_8$ est confirmée par l'analyse fluorescence X et le cliché RX (paramètres de maille : a_H= 9,71 Å, c_H= 10,12 Å). Pour des taux de cuivre inférieurs à 1,8, le cuivre occupe seulement la cavité 1. Au-delà de cette valeur, le cuivre occupe simultanément les deux cavités [103]. Donc les deux premiers stades d'intercalation correspondent à l'occupation de la cavité 1 [65] alors que les deux autres stades coïncident à l'occupation du cuivre dans les deux cavités.

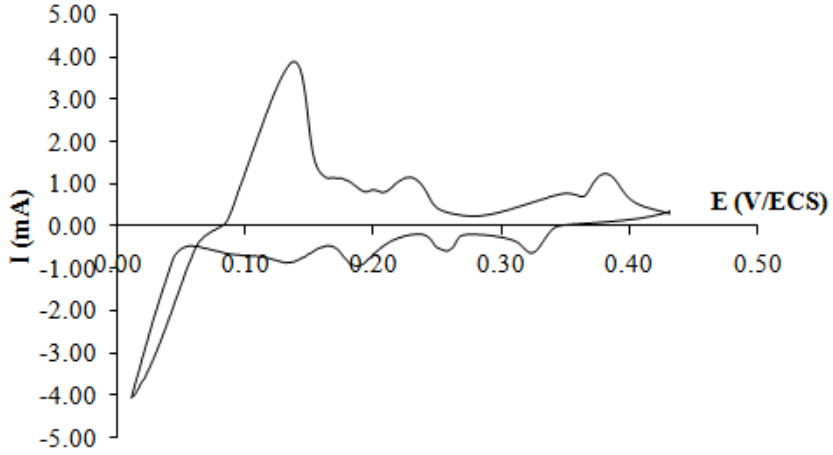


Figure 66 : Voltampérogramme du système Cu^{2+}, Mo_6S_8 /$Cu_{3,48}Mo_6S_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min

- Mo_6Se_8 :

Contrairement à la phase soufrée, le comportement électrochimique du cuivre se présente seulement en deux étapes [95] (Figure 67) :

- le premier signal d'insertion se situe entre 0,200 et 0,150 V/ECS : $Cu_{1,34}Mo_6Se_8$
- le second signal s'étend entre 0,150 et 0,100 V/ECS : $Cu_{2,68}Mo_6Se_8$

Les signaux obtenus sont de bonne définition et la différence de potentiels entre les pics anodiques et cathodiques est faible. La formation de la phase $Cu_{2,68}Mo_6Se_8$ est confirmée par l'analyse fluorescence X et le cliché RX (paramètres de maille : a_H= 9,97Å, c_H= 10,54 Å). Ces résultats sont conformes aux données bibliographiques [103].

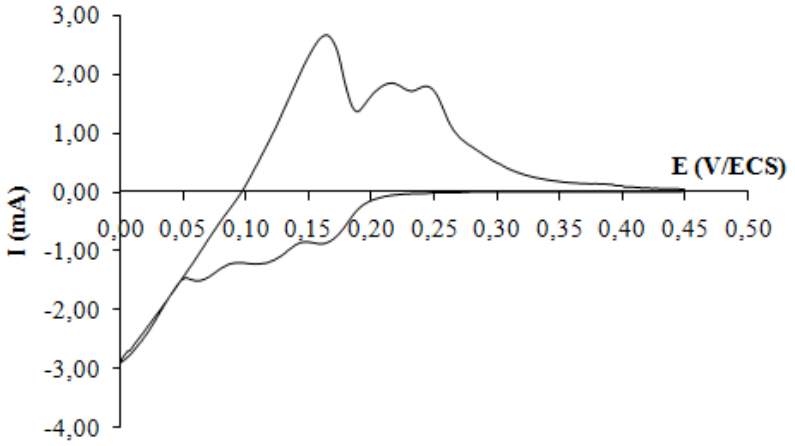


Figure 67 : Voltampérogramme du système Cu^{2+}, Mo_6Se_8 /$Cu_3Mo_6Se_8$ (0,1M), vitesse de balayage = 10 mV/min.

II.7 Bilan

L'étude analytique des différents systèmes relatifs aux cations « industriels » dans la série des métaux de transition sont tous au moins intercalables dans une phase de Chevrel sulfurée ou séléniée et de manière réversible. Ils sont donc aptes à être engagés dans des opérations de transfert. Les voltampérogrammes informent sur les potentiels d'insertion et de désinsertion, élément de contrôle important pour un fonctionnement optimal du protocole.

A partir des exploitations graphiques obtenues, nous avons réalisé une échelle de potentiel réunissant les potentiels normaux des systèmes redox des premières stœchiométries d'intercalation des cations étudiés (Figure 68). Nous avons retenu uniquement le premier stade où débute l'intercalation d'un ion considéré.

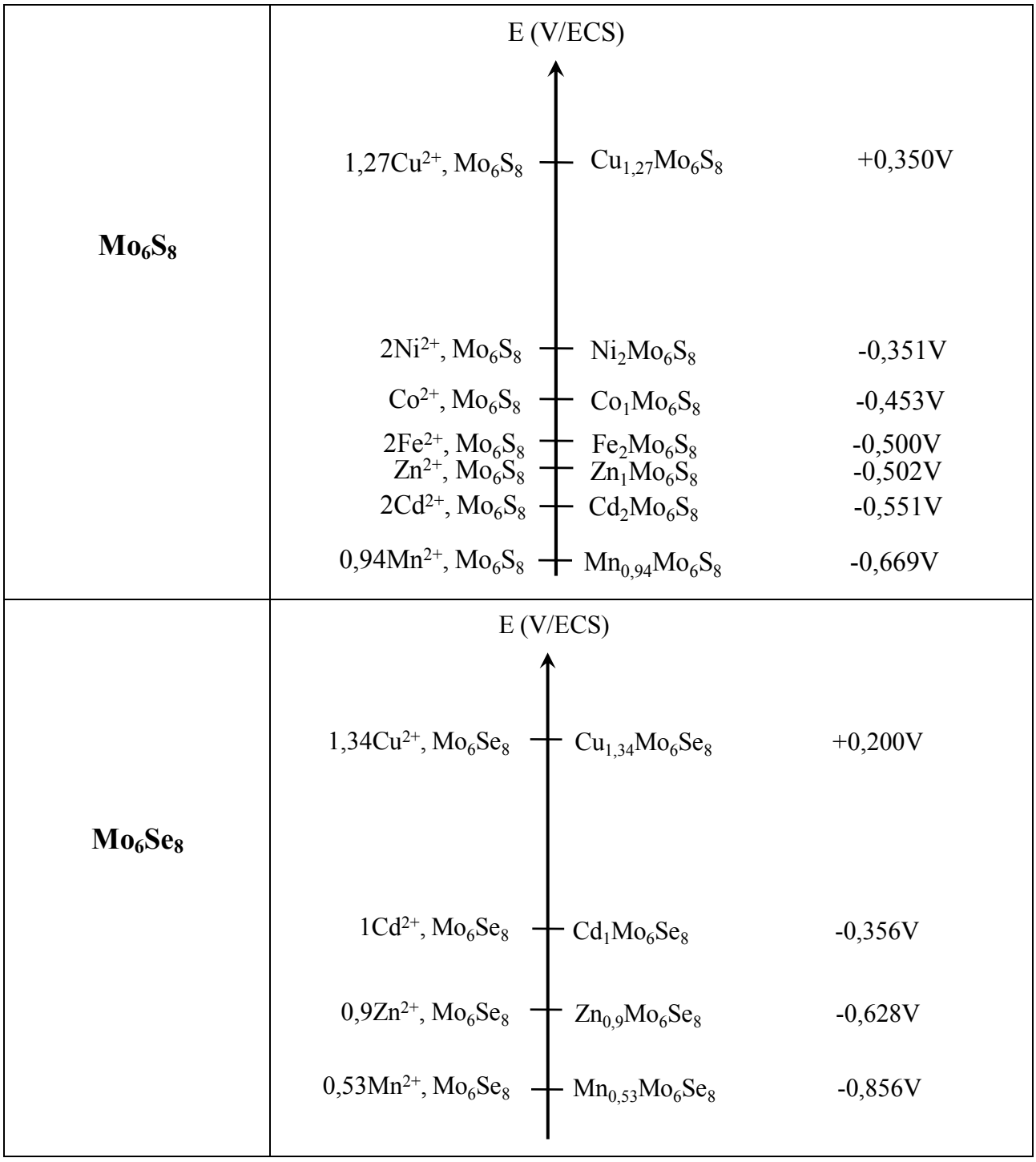


Figure 68 : Echelle des potentiels des systèmes redox des premières stœchiométries d'intercalation obtenu expérimentalement des cations étudiés M^{n+}, Mo_6S_8/ $M_yMo_6S_8$ et M^{n+}, Mo_6Se_8/ $M_yMo_6Se_8$ pour $[M^{n+}] = 0,1$ M.

III. Transfert des cations seuls

Après le travail initial sur le transfert de l'ion Co^{2+}, les voltampérométries cycliques confirment qu'un transfert des ions Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, d'un électrolyte source à un électrolyte de récupération est potentiellement envisageable pour la valorisation d'effluents ou de lixiviats contenant ces ions métalliques.

Dans ce développement, on s'est attaché à étudier en premier lieu le transfert ionique des métaux d'un compartiment à l'autre à travers la matrice minérale (JET Mo_6S_8 et Mo_6Se_8) par insertion et désinsertion couplée sur des solutions synthétiques contenant un seul des cations à étudier.

La solution source de chaque cation à la concentration de 0,1 M est placée dans le compartiment 1 et le transfert du cation vers le compartiment 2 est étudié à différentes densités de courant pour des pastilles Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 (HP) de 2 mm d'épaisseur.

De manière à se placer dans les conditions optimales de stœchiométrie de premier stade $M_{y/2}Mo_6X_8$ comme présentés pour le cobalt, les JET ont été conditionnées à ces valeurs optimales par traitement contrôlé d'intercalation électrochimique pour chaque cation.

Durant les opérations de transfert et comme pour l'étude initiale sur le cobalt, des prélèvements sont effectués régulièrement pour suivre quantitativement le nombre de cations transférés en fonction du temps et pour vérifier si les rendements faradiques de transferts sont proches de 100% pour chaque densité de courant inférieure à la limite. Les études ont été conduites à différentes densités de courant (0,32 ; 0,43 ; 0,54 ; 0,64 ; 0,75 ; 0,85 ; 0,96 ; 1,05 ; 1,28 ; 1,49 ; 1,6 mA/cm²). Nous avons choisi de représenter les résultats obtenus uniquement pour les deux valeurs extrêmes de densités de courant 0,32 et 1,6 mA/cm². Une valeur à 0,32 mA/cm² valeur basse choisie arbitrairement car adaptée au contrôle en SAA et l'autre à la valeur de 1,6 mA/cm² valeur estimée comme limite haute lors de l'étude du cobalt. La Figure 69 présente les résultats pour chaque matrice Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 pour les quatre cations étudiés en comprenant du Co : Ni, Cd, Zn, Mn et pour deux densités de courants (les deux valeurs extrêmes). La représentation des quantités de cations transférées est proportionnelle au temps d'électrolyse ce qui démontre un régime de transfert régulier dont la vitesse est directement liée à la densité de courant appliquée. L'exploitation des données confirme dans la gamme de densité de courant étudiée, inférieure à la limite de 1,6 mA/cm² que le rendement faradique de transfert est assuré à 100% (aux écarts expérimentaux près) pour tous les métaux pour la matrice sulfure. Les vitesses de transfert pour

une jonction Mo_6S_8 sont identiques pour chacun des cations soit par exemple 2.10^{-6} mol/h/cm² pour une densité de courant de 0,32 mA/cm², jusqu'à 1.10^{-5} mol/h/cm² pour une densité de courant optimale de 1,63 mA/cm².

Cette convergence de performance pour tous ces cations laisse supposer des comportements quasi identiques des ions dans la matrice polycristalline.

Pour la matrice séléniée, seuls les cations Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} et Cu^{2+} sont transférés quantitativement. Les tentatives de transfert des ions Co^{2+}, Ni^{2+} et Fe^{2+} sont négatives conformément aux données voltampérométriques établies précédemment dans l'approche analytique. Les valeurs de vitesse de transfert sont égales à 5.10^{-6} mol/h/cm² pour 0,32 mA/cm² et à 3.10^{-5} mol/h/cm² pour 1,63 mA/cm².

Au cours des expérimentations de transfert de chaque cation en fonction de la densité de courant, il a été mesuré la valeur des potentiels pris par l'interface d'intercalation dans le compartiment source et par l'interface 2 lieu de la désintercalation correspondante. La Figure 70 représente l'évolution, pour chaque cation, des potentiels des interfaces. Aux basses valeurs de densité de courant (inférieures à 1,6 $mA.cm^{-2}$) les potentiels pris par l'interface n°1 sont situés dans les domaines spécifiques de potentiel pour le développement unique de la réaction électrochimique d'intercalation du cation. De la même manière, le potentiel correspondant de l'interface 2 se place dans la gamme de désintercalation spécifique du cation. L'écart est celui imposé par la position des signaux détectés dans l'étude analytique précédente. Les intensités sont donc les vitesses opposées d'entrée et de sortie du cation de la jonction et le bilan faradique est alors totalement assuré.

Aux fortes densités de courant (supérieures à 1,6 $mA.cm^{-2}$) le potentiel de l'interface 1 d'intercalation subit un recul marqué pour atteindre des valeurs où se développe à priori la réduction du proton, phénomène déjà relevé dans l'étude du cobalt.

Dans ces conditions de forte intensité imposée, le potentiel de l'interface de désintercalation dans le compartiment 2 augmente et atteint la zone critique où se développe l'oxydation propre du réseau hôte (E > 0,500 V/ECS), phénomène déjà vu dans l'étude du cobalt. Il est important de ne pas atteindre cette condition et d'établir un contrôle potentiométrique de l'interface 2. Il y a ainsi destruction des matrices selon les réactions [60,62] :

$$Mo_6S_8 + 48\ H_2O \longrightarrow 8\ SO_3^{2-} + 6\ MoO_4^{2-} + 96\ H^+ + 68\ e^-$$

$$Mo_6Se_8 + 30\ H_2O \longrightarrow 8\ SeO_3^{2-} + 6\ MoO^{3+} + 60\ H^+ + 62\ e^-$$

Nous avons effectué le suivi de l'état de conditionnements des JET au cours de leur fonctionnement. Pour l'étude de transfert des cations seuls, nous avons systématiquement vérifié par fluorescence X la stœchiométrie de l'opération de conditionnement de chacune des JET. Ce contrôle est complété par analyse des matrices par DRX. Ces analyses de composition chimique et structurales sont répétées après les opérations de transfert de manière à détecter une éventuelle évolution. Le Tableau 13 rassemble l'ensemble de ces contrôles. On constate le maintient de l'état chimique et structurale des JETs.

Electrolytes sources	**Conditionnement initiale**		**Après les opérations de transfert**	
	Stœchiométrie (fluorescence X)	Paramètres de maille (Å)	Stœchiométrie (fluorescence X)	Paramètres de maille (Å)
Co^{2+}	$Co_{0,5}Mo_6S_8$	a_H= 9,47 c_H= 10,01	$Co_{0,5}Mo_6S_8$	a_H= 9,48 c_H= 10,02
Ni^{2+}	$Ni_1Mo_6S_8$	a_H= 9,46 c_H= 10,17	$Ni_1Mo_6S_8$	a_H= 9,47 c_H= 10,18
Fe^{2+}	$Fe_1Mo_6S_8$	a_H= 9,55 c_H= 10,25	$Fe_1Mo_6S_8$	a_H= 9,56 c_H= 11,26
Cd^{2+}	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,43 c_H= 10,72	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,44 c_H= 10,72
Zn^{2+}	$Zn_1Mo_6S_8$	a_H= 9,54 c_H= 10,28	$Zn_1Mo_6S_8$	a_H= 9,55 c_H= 10,27
Mn^{2+}	$Mn_1Mo_6S_8$	a_H= 9,48 c_H= 10,52	$Mn_1Mo_6S_8$	a_H= 9,48 c_H= 10,51
Cu^{2+}	$Cu_1Mo_6S_8$	a_H= 9,53 c_H= 10,20	$Cu_1Mo_6S_8$	a_H= 9,54 c_H= 10,22

Tableau 13 : Contrôle de l'état des conditionnements des JET compactes pour le transfert.

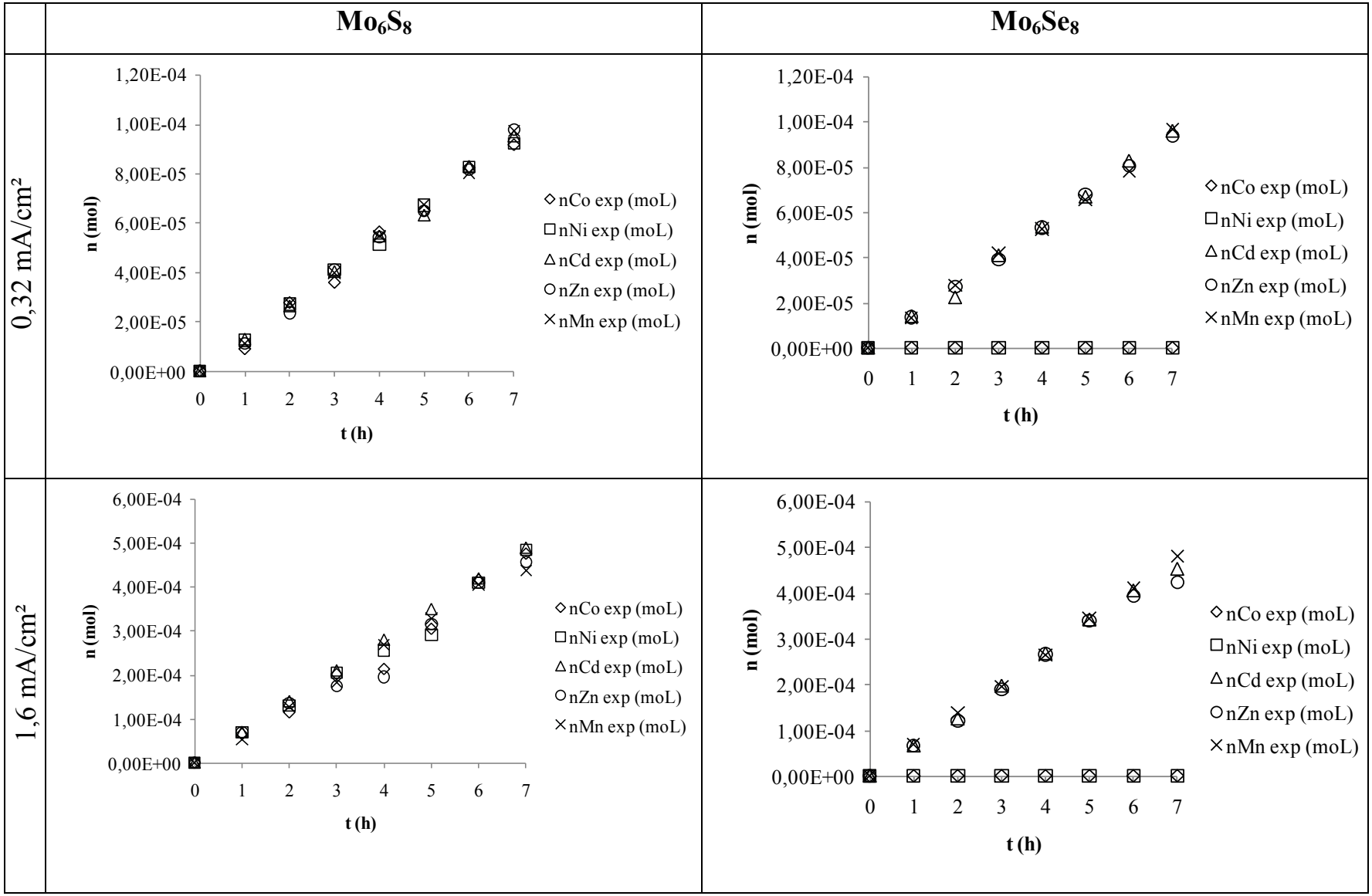


Figure 69 : Suivi des quantités de différents cations transférées en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant pour Mo_6S_8 et Mo_6Se_8.

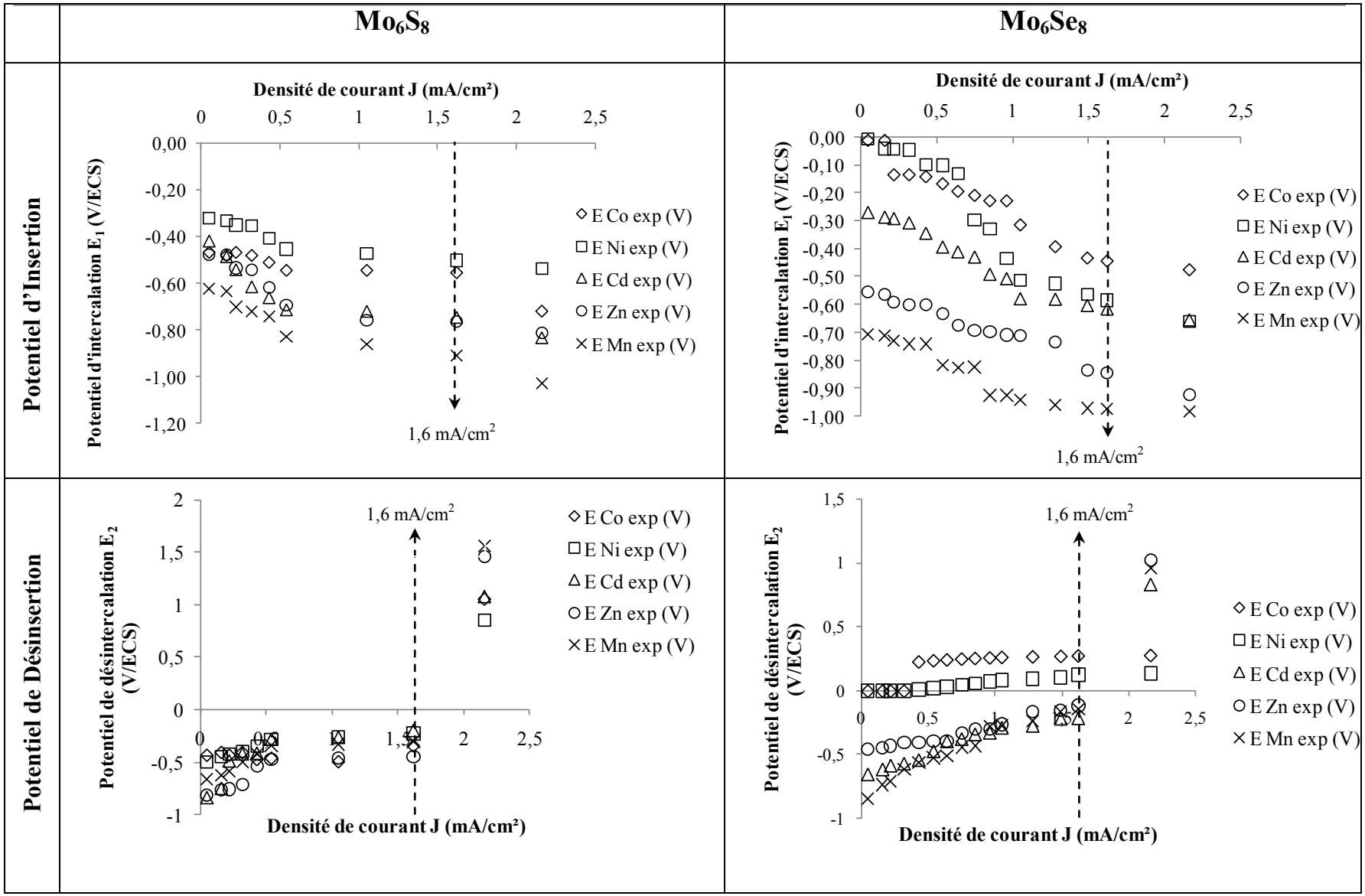


Figure 70 : Evolution des potentiels des interfaces pour chaque cation dans les deux matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8

IV. Bilan et discussion

Avec la même démarche expérimentale que pour l'étude du transfert du cobalt, le développement étendu aux autres cations Ni, Fe, Cd, Zn, Mn et Cu démontre l'aptitude du protocole à réaliser le transfert de ces ions à partir des réseaux hôtes Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 sous forme de disques compacts. Malgré le caractère polycristallin des jonctions, les résultats confirment quel que soit le cation, le bon fonctionnement des réactions réversibles d'accueil. Le Tableau 14 présente les différentes densités de courant appliquées et les rendements faradiques qui en découlent après une électrolyse de 7 heures. On constate que les rendements faradiques obtenus sont proches de 100% et les limites à cette performance sont identiques c'est-à-dire à une densité de courant maximale de 1,6 mA/cm² pour ce type de conditionnement des jonctions d'épaisseur de 4 mm. Le conditionnement reste stable au cours des opérations de transferts. La similitude de comportement, notamment des vitesses de transfert induit une mobilité quasi identique des cations et dans chaque matrice. Ce point sera repris et détaillé dans le chapitre 5.

La potentialité des opérations de transfert envisageables pour l'extraction et la valorisation de métaux dans les rejets et déchets des industries passe par des opérations sélectives dans le traitement de mélanges de cations. Un développement expérimental spécifique a donc abordé ce point.

Densité de courant appliquée (mA/cm²)	Rendement faradique (%)
0,32	100
0,43	99
0,54	98
0,64	98
0,75	97
0,85	96
0,96	96
1,05	95
1,28	94
1,49	93
1,60	92

Tableau 14 : Valeurs des rendements faradiques obtenus en fonction des densités de courant appliquées.

2ème Partie : Etude des possibilités de transfert sélectif à partir de mélanges de cations

Une approche directe des possibilités de sélectivité peut être entreprise à partir du classement des potentiels normaux des systèmes redox pour les différentes matrices et les différentes étapes des réactions électrochimiques d'intercalation. En effet l'insertion d'un cation M dans une matrice donnée se développe dans un domaine de potentiel spécifique à la nature du cation, à la matrice et des paramètres chimiques de l'électrolyte à traiter. Il en est de même pour la désintercalation ici couplée dans le processus. On peut admettre dans un premier examen que pour une sélectivité d'insertion entre deux cations M et M', l'intensité appliquée doit être adaptée de manière à imposer un potentiel de travail situé dans le domaine spécifique d'intercalation du cation M en évitant de passer dans le domaine où va se produire l'intercalation du cation M'. Il est à remarquer en effet que pour une densité de courant plaçant le potentiel de travail dans le domaine d'intercalation du deuxième cation il se produira le transfert des deux cations avec perte plus ou moins totale de sélectivité surtout si les potentiels normaux E° des deux systèmes redox sont très proches.

Cependant en raisonnant sur les comportements spécifiques des ions il n'est pas certain que les systèmes redox propres à chaque métal soient maintenus à leur valeur de potentiel. En effet on peut envisager dans le cas de mélange des co-intercalations se développant dans des domaines de potentiels dépendant dans ce cas de la nature des deux cations et de leur concentration respectives. S'il y a eu des études de surintercalation, aucune étude de co-insertion de cation n'a jamais été faite et aucune donnée bibliographique ne peut aider à l'approche que ces phénomènes ni sur le plan réactions chimiques ou électrochimiques d'intercalation que sur le plan des structures cristallographiques qui en découleraient. Un énorme travail serait à entreprendre sur ce plan. Le développement effectué s'appuie donc sur une démarche empirique en deux étapes. En premier lieu la démarche analytique pour un relevé de voltampérogramme sur lit de cristallite, pour un électrolyte comportant le mélange dans les proportions choisies à 50/50 de chaque cation et des concentrations de 0,1 M de chacun.

Puis sur chaque matrice et chaque mélange ont été menées des opérations de transfert avec dosage et donc bilan des cations métalliques transférés. L'intérêt du traitement de mélange de

cations passe par l'examen de la sélectivité du transfert. Dans l'étude sur les mélanges 50/50 de M-M', nous avons exprimé la sélectivité par le rapport des cations transférés M_t^{n+} et $M'_t{}^{n+}$ dans le compartiment 2 à partir du rapport $M_t/(M_t+M'_t)$. Comme support expérimental, nous avons choisi d'abord des mélanges synthétiques mais représentatifs d'une thématique industrielle tels que : Ni-Zn : bain de traitement de surface, Mn-Zn : lixiviat sulfurique de piles salines et alcalines, Ni-Cd : lixiviat d'accumulateur. Les premières études ont été menées sur Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 à partir de mélanges source 0,1 M équimolaires sur deux cations. La sélectivité se marque lorsque le rapport est fortement différent de 0,5.

I. Cas des mélanges synthétiques de cations

L'étude du processus de transfert de mélanges synthétiques de cations en cellule à double compartiment à partir des deux matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 est effectuée selon le protocole suivant :

- l'électrolyte source dans le compartiment 1 : mélange des deux cations MSO_4 et $M'SO_4$ (0,1M) dans le milieu H_2SO_4 0,1M.
- l'électrolyte support dans le compartiment 2 : une solution Na_2SO_4 0,1M et H_2SO_4 0,1M. L'acidification de cet électrolyte de réception est pratiquée pour éviter la précipitation d'hydroxyde métallique car le fonctionnement de la cathode en inox alcalinise le milieu si elle travaille sur la seule réduction de l'eau.

Durant l'opération de transfert, nous avons effectué toutes les heures des prélèvements dans le compartiment 2 pour suivre la quantité des cations transférés en fonction du temps et de la densité de courant appliquée. Au cours des expérimentations, une multitude de densités de courant a été imposé (0,32 ; 0,43 ; 0,54 ; 0,64 ; 0,75 ; 0,85 ; 0,96 ; 1,05 ; 1,28 ; 1,49 ; 1,6 mA/cm²). Comme précédemment, nous avons choisi de ne représenter les résultats obtenus que pour les deux valeurs extrêmes de densités de courant 0,32 et 1,6 mA/cm².

I.1 Cas du mélange Co/Ni

Le problème de la séparation des cations Co-Ni est reconnu comme délicat. Une extraction sélective d'un des cations constituerait une solution intéressante à ce problème difficile.

I.1.1 Etude analytique

Avant de réaliser une expérimentation de transfert au moyen des propriétés d'une JET, nous avons effectué une approche analytique sur électrode à lit de cristallite pour les deux structures Mo_6S_8 et Mo_6Se_8. Pour un électrolyte à 0,1 M en Co^{2+} et 0,1 M en Ni^{2+}. La Figure 71 a) représente sous forme superposée les voltampérogrammes du cobalt seul et du nickel seul en Mo_6S_8 pour pouvoir effectuer une comparaison avec le voltampérogramme du mélange Co/Ni. La Figure 71 b) réalisé sur le mélange Co-Ni n'apparait pas comme l'éventuelle somme des comportements spécifique du cobalt et du nickel. Son allure comporte un pic important en réduction proche du comportement du cobalt seul. Cette similitude semble se maintenir sur le comportement en désinsertion. La manifestation du nickel est peut être effective dans le signal anodique à -0,350 V/ECS. Cette approche analytique ne permet pas de préjuger un transfert sélectif de l'une ou l'autre cation alors que la position des systèmes redox laissait prévoir une intercalation préférentielle du nickel [61].

Un examen approfondi de ces expérimentations doit être entrepris car aucune explication d'ordre électrochimique ou d'organisation structurale et de disponibilités de site ne peut être raisonnablement proposée à ce stade.

Pour la phase séléniée, l'étude démontre une cinétique d'intercalation quasi nulle des cations Co^{2+} et Ni^{2+}.

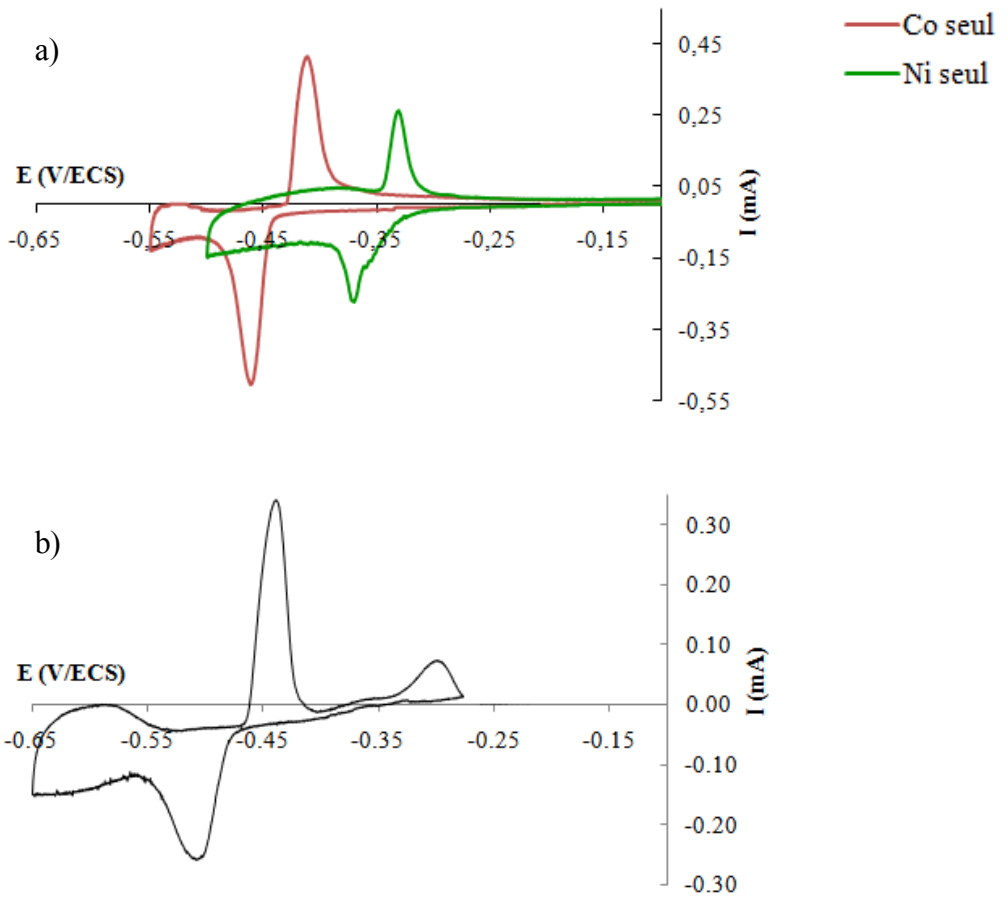


Figure 71 : Voltampérogrammes des systèmes a) Co^{2+},Mo_6S_8/$Co_1Mo_6Se_8$ et Ni^{2+}, Mo_6S_8/$Ni_2H_2Mo_6S_8$; b) Co^{2+} and Ni^{2+}, Mo_6S_8/$Co_xNi_xMo_6S_8$; vitesse de balayage= 10 mV/min (sur lit de cristallites)

I.1.2 Etude du transfert

L'identification du phénomène constaté pour Mo_6S_8 a été complétée par une expérimentation de transfert en double compartiments. Un premier bilan établit un transfert sélectif du cobalt sans transfert sensible du nickel, ce qui permet donc de préciser le conditionnement initial d'optimisation. Ce conditionnement est donc une intercalation préalable de la JET au stade $Co_{0,5}Mo_6S_8$. Les résultats du suivi des quantités de Co^{2+} et de Ni^{2+} transférées en fonction du temps à différentes densités de courant 0,32 et 1,6 mA/cm²,est donné par la Figure 72. Le taux de transfert exprimé à partir des quantités de Co et Ni transférées à un instant donné par le rapport $R_s = Co_t/(Co_t+Ni_t)$ se maintient à des valeurs proche de 1 sur la durée de l'opération. Le

rendement faradique est lui même proche de 100%. Les tentatives de transfert des ions Co ou Ni à l'aide d'une JET de Mo_6Se_8 ont échoué.

La forte sélectivité du transfert du cobalt vis-à-vis de l'ion nickel généralement de comportement proche est surprenant et son explication ne semble pouvoir être donnée que par des études complémentaires vraisemblablement de nature structurale. Aucune donnée sur les phases de Chevrel relatives à des structures mixtes engageant Co et Ni n'apparaissent dans la littérature.

Pour confirmer l'intercalation préférentielle du cobalt par rapport au nickel, nous avons effectué une étude d'insertion du mélange Co/Ni par chronoampérométrie à un potentiel de -0,650 V/ECS sur une pastille Mo_6S_8. L'échantillon massif est ensuite analysé par fluorescence X et DRX pour ainsi évaluer la stœchiométrie du cobalt et du nickel dans la phase, on observe bien l'intercalation préférentielle du cobalt par rapport au nickel. Nous obtenons ainsi une phase quaternaire $Co_1Ni_{0,1}Mo_6S_8$ avec des paramètres de maille suivants : a_H= 9,58 Å, c_H= 10,14 Å.

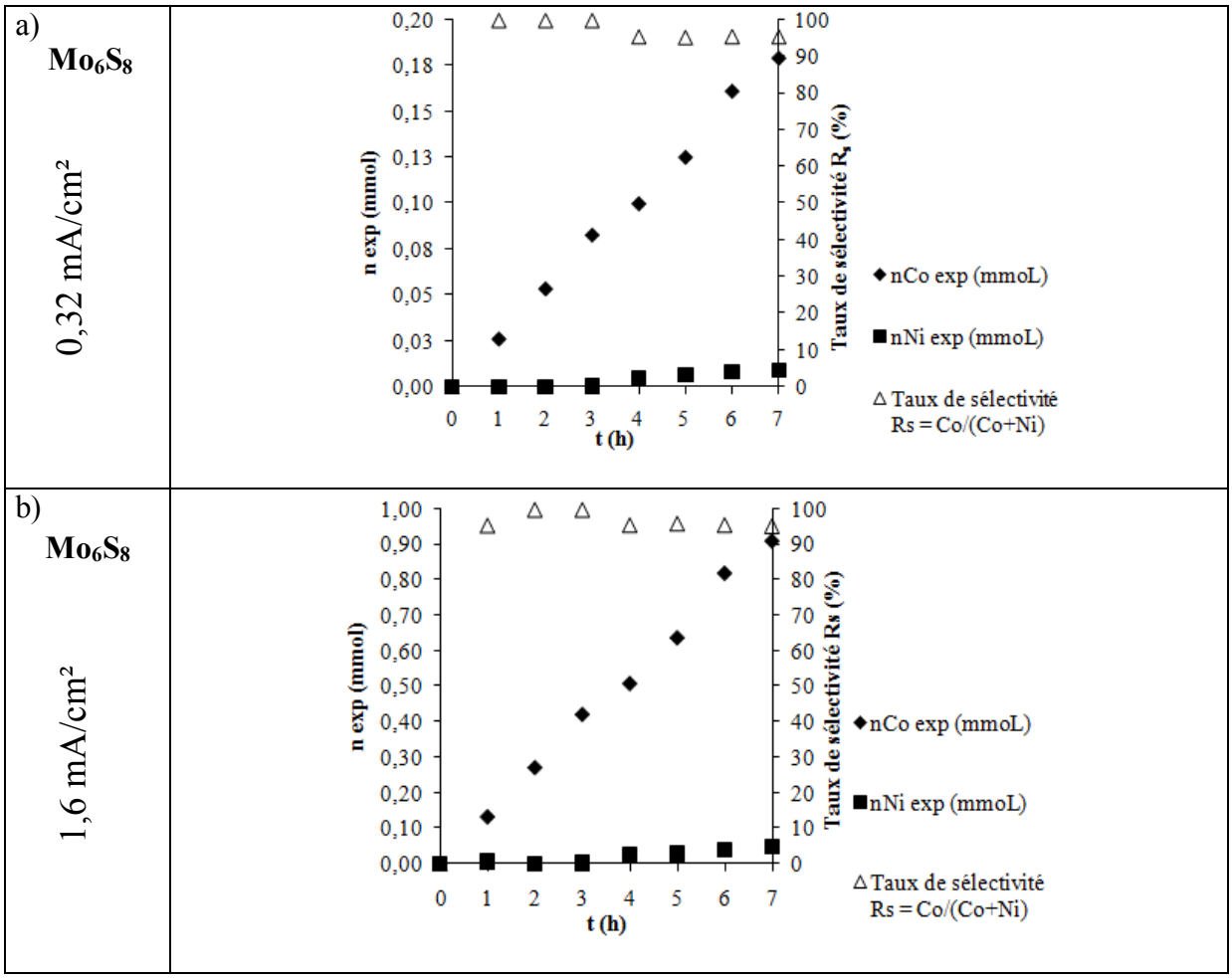


Figure 72 : Suivi des quantités de cobalt et de nickel en fonction de la densité de courant avec une matrice Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.2 Mélange Cd/Zn

I.2.1 Etude analytique

Dans les études voltampérométriques préalables (Figure 73) pour le comportement spécifique du cadmium et du zinc dans Mo_6S_8, il s'établit que l'intercalation du cadmium se développe en une seule étape bien définie dans les potentiels d'une zone débutant à -0,560 V/ECS [55,117]. La stœchiométrie obtenue est $Cd_2Mo_6S_8$. Le zinc ne débute son premier stade d'intercalation qu'au-delà de -0,600 V/ECS vraisemblablement en occupant le site 1 reconnu le plus apte à la stabilisation des cations insérés [65]. Un deuxième stade d'intercalation du zinc se développe à partir de potentiels situés à partir de -0,750 V/ECS [60,115]. Or c'est dans cette zone que l'électrodéposition du cadmium métal se produit (Figure 73 b) ce qui dans le cas du mélange ne permet donc pas la réalisation d'une intercalation de deuxième stade du zinc. Ces faits sont confirmés par le cliché de RX réalisé sur l'échantillon massif intercalé et par la mesure en fluorescence X. L'analyse globale en fluorescence X prend en compte la présence de cadmium métal Cd° donnerait une composition rapporté à Mo_6S_8 de $Cd_{2,2}Zn_{0,1}Mo_6S_8$ c'est-à-dire très faible teneur en zinc. Pour l'identification des phases par diffraction X, le cadmium métal est présent et accompagne une phase quaternaire du type $Cd_{1,9}Zn_{0,1}Mo_6S_8$ de paramètres de maille : a_H = 9,69 Å et c_H = 10,76 Å se rapprochant des paramètres de maille de la phase $Cd_2Mo_6S_8$ [103]. L'analyse chimique montre un excès du cadmium par rapport à la stœchiométrie de la phase attendue ceci s'explique par la présence du cadmium métal détectée par DRX. Le résultat ainsi avancé de la composition finale obtenue doit être vérifié par une analyse plus approfondie, d'où la nécessité d'une analyse par microsonde de Casting.

En première interprétation, il est donc vraisemblable que la remarquable intercalation du cadmium provoque l'occupation totale des sites qui ne sont donc plus disponibles pour l'accueil du zinc. Le voltampérogramme réalisé sur le mélange Cd/Zn identifiable au seul comportement du cadmium apparait établir une prévision d'un transfert sélectif du cadmium.

Le même comportement est à prévoir dans le cas de la matrice Mo_6Se_8. En effet les deux étapes successives et bien identifiables d'intercalation du cadmium à l'état $Cd_1Mo_6Se_8$ puis surintercalation jusqu'au stade $Cd_2Mo_6Se_8$ sont obtenues avant que ne se manifeste le début d'une intercalation du zinc à -0,600 V/ECS (Figure 73 a') dans la matrice libre Mo_6Se_8. Le

voltampérogramme (Figure 73 b') témoigne de l'intercalation spécifique du cadmium (Figure 73 c') qui ne peut être suivie de l'intercalation du zinc puisque les sites sont a priori occupés et que de plus se développe l'électrodéposition de Cd°. Il faut signaler que sur la co-insertion Cd/Zn, Dolscheid [116] a montré une surinsertion du zinc dans un réseau hôte de stœchiométrie $Cd_1Mo_6Se_8$ menant au quaternaire $Cd_1Zn_1Mo_6Se_8$. Mais la phase $Cd_2Mo_6Se_8$ étant obtenue directement dans l'exploration cathodique cette surinsertion ne peut se développer. Il y a lieu d'attendre un transfert très sélectif du cadmium dans le cas du traitement du mélange Cd/Zn pour la phase séléniée. A partir des analyses fluorescence X et DRX, on obtient une phase ternaire sans présence de zinc $Cd_{2,4}Mo_6Se_8$ de paramètres de maille : a_H = 9,86 Å et c_H = 11,23 Å. De la même manière que pour la phase sulfurée, on constate la présence en excès de cadmium qui est dû à la présence de cadmium métal confirmée par le cliché RX.

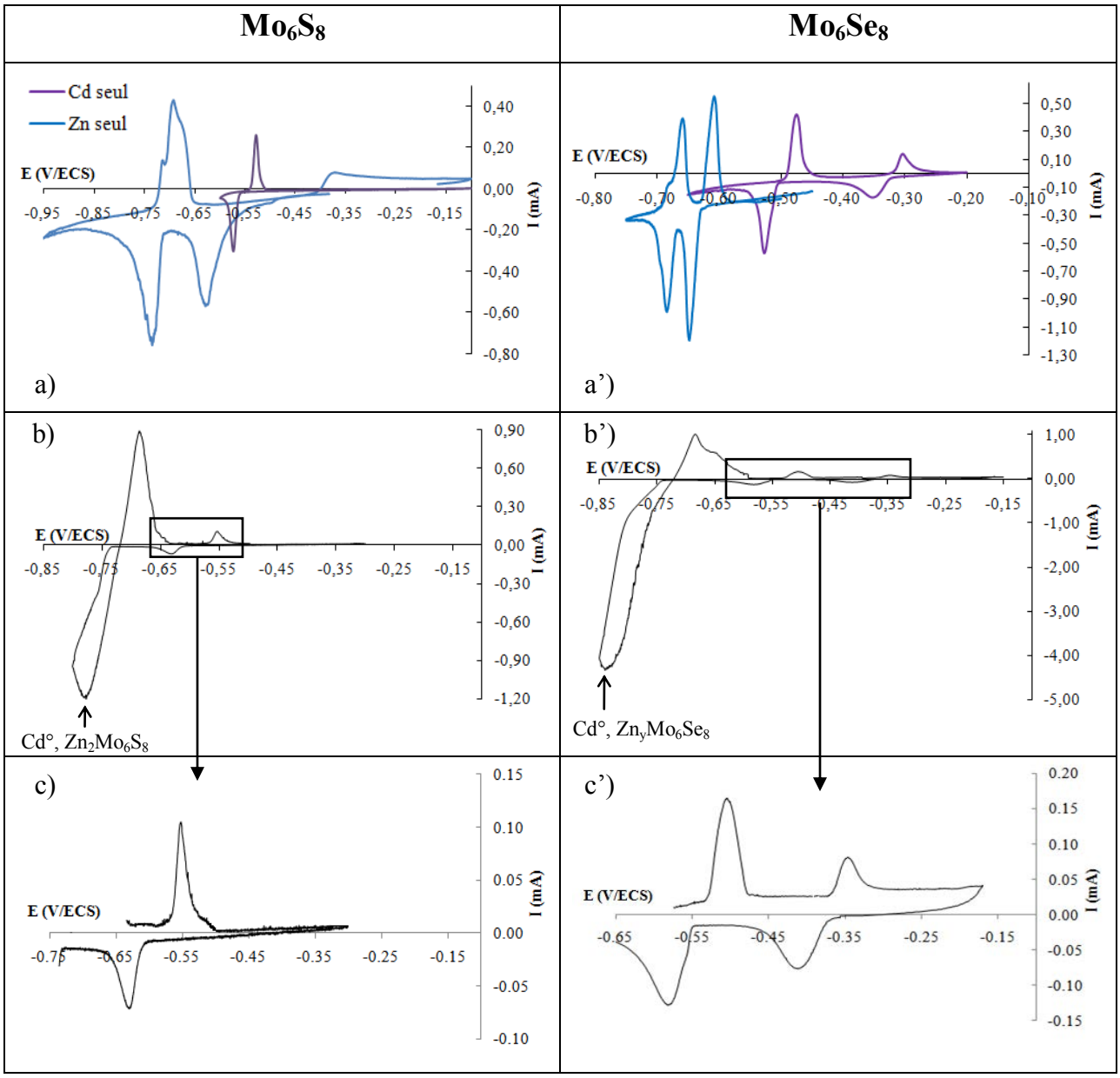


Figure 73 : Voltampérogrammes des systèmes a) Cd^{2+},$Mo_6S_8/Cd_yMo_6X_8$ et Zn^{2+}, $Mo_6X_8/Zn_yMo_6X_8$; b) Cd^{2+} and Zn^{2+}, $Mo_6X_8/Cd_yZn_yMo_6X_8$; vitesse de balayage= 10 mV/min

I.2.2 Etude des opérations de transfert sur le mélange Cd/Zn

La vérification des performances de transfert sélectif est effectuée selon le protocole défini précédemment. Le conditionnement de la matrice est effectué pour porter la stœchiométrie à

$Cd_1Mo_6S_8$ et $Cd_1Mo_6Se_8$. De manière systématique pour le développement de ce type d'étude, le travail est pratiqué avec deux densités de courant 0,32 et 1,6 mA/cm² et le suivi est obtenu à partir du dosage du cadmium et du zinc sur des prélèvements effectués toutes les heures.

Au terme des expérimentations, la Figure 74 rassemble les résultats. Il se confirme que le taux de sélectivité exprimé par $Cd_t/(Cd_t+Zn_t)$ et pour nos conditions d'étude sur disque de 4 mm d'épaisseur est de l'ordre de 93-95 % sur Mo_6S_8 et de 100 % sur Mo_6Se_8.

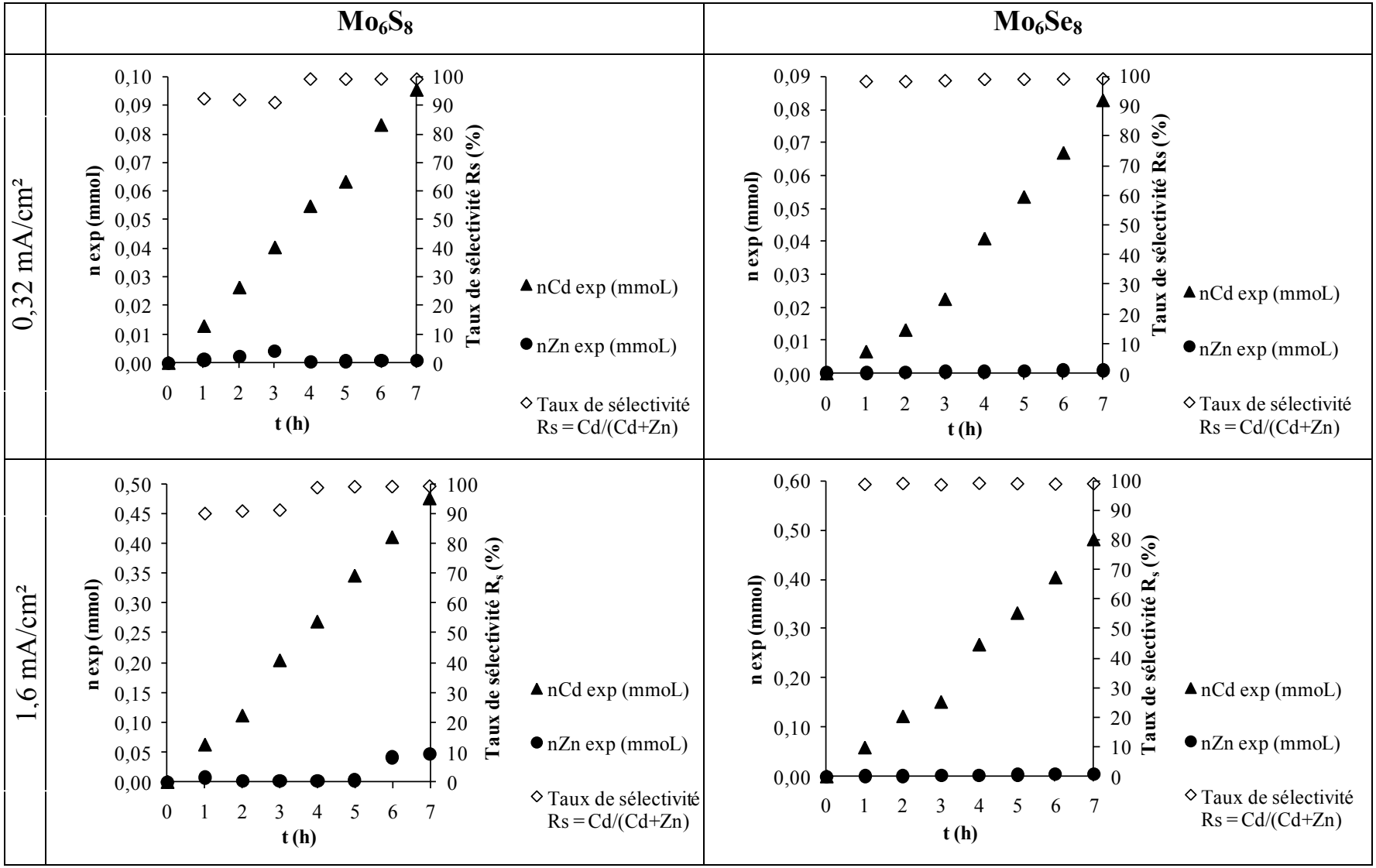


Figure 74 : Suivi des quantités de cadmium et de zinc en fonction de la densité de courant avec des matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.3 Cas du mélange Cd/Ni

I.3.1 Etude analytique

L'examen des voltampérogrammes (Figure 75), relatifs au comportement de Mo_6S_8 pour les intercalations réversibles du Ni et du cadmium montre que le nickel est inséré en premier dans la zone -0,250 à - 0,450 V/ECS alors que le cadmium n'est intercalé que pour la zone inférieure à -0,45 V/ECS c'est-à-dire des potentiels d'intercalation très différents. Pour le mélange Cd/Ni, la réponse électrochimique indique deux signaux de réduction assimilable compte tenu des potentiels comme la manifestation spécifique de l'un et l'autre des deux cations, insertion du nickel à -0,350 V/ECS puis du cadmium mais avec un pic décalé à -0,650 V/ECS et de plus faible intensité. Ces deux comportements sont réversibles et l'éventuelle formation d'un bronze de type $Ni_2H_2Mo_6S_8$ ne semble pas se manifester. Il y a lieu de s'attendre à sélectivité peu ou pas marquée. L'analyse globale en fluorescence X et en DRX permet d'identifier la composition de la phase quartenaire obtenue $Cd_{2,1}Ni_{1,5}Mo_6S_8$ avec des paramètres de maille : a_H= 9,54 Å et c_H= 10,82 Å se rapprochant des paramètres de maille de la phase $Cd_2Mo_6S_8$ et de la phase $Ni_2Mo_6S_8$ [103].

Dans le cas de la phase Mo_6Se_8 (Figure 75 a') seule l'intercalation du cadmium se développe et il se confirme la non intercalation du nickel. Ceci est aussi affirmé par les analyses DRX et fluorescence X qui présente la stœchiométrie $Cd_{1,98}Mo_6Se_8$ avec des paramètres de maille (a_H = 9,80 Å et c_H = 11,42 Å) proche de ceux de la littérature [55,117]. Le voltampérogramme réalisé sur le mélange Cd/Ni 0,1M (Figure 75 b') ne témoigne que de la seule intercalation du cadmium dans ses deux étapes bien définies. Sur la base du travail de M. Janseen et al [117] menée sur Cd^{2+}/Mo_6Se_8, le premier pic correspond à l'intercalation de Cd^{2+} dans la cavité 1 puis $Cd_2Mo_6Se_8$ dans les cavités 1 et 2. La matrice Mo_6Se_8 devrait conduire à un transfert sélectif du cadmium.

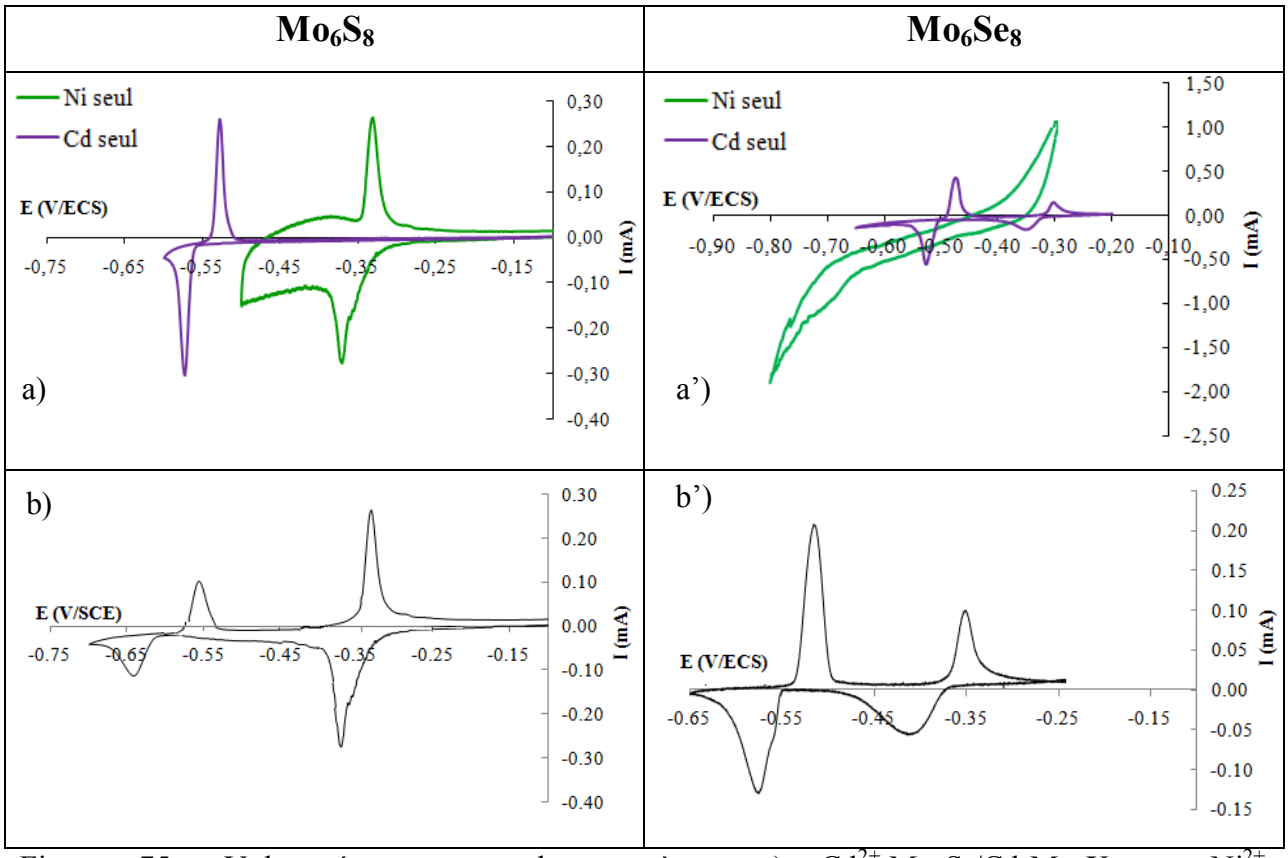


Figure 75 : Voltampérogrammes des systèmes a) Cd^{2+},Mo_6S_8/$Cd_2Mo_6X_8$ et Ni^{2+}, Mo_6X_8/$Ni_2H_2Mo_6X_8$; b) Cd^{2+} and Ni^{2+}, Mo_6X_8/$Cd_yNi_yMo_6X_8$; vitesse de balayage= 10 mV/min

I.3.2 Etude du transfert sur le mélange Cd/Ni

Un test préalable de transfert témoigne du passage simultané du cadmium et du nickel. Il a été choisi arbitrairement de conditionner la jonction Mo_6S_8 initial au taux de $Cd_1Mo_6S_8$. Pour la phase séléniée, nous effectuons le même conditionnement que pour la phase sulfurée c'est-à-dire $Cd_1Mo_6Se_8$. Il doit être remarqué que la stœchiométrie de la jonction initialement fixé à $Cd_1Mo_6X_8$ est maintenue durant l'opération comme en témoigne les analyses fluorescence X et DRX opéré après le travail de transfert.

Durant l'opération de transfert, nous avons suivi la quantité de cadmium et de nickel transférée en fonction du temps et de la densité de courant appliquée. A partir des résultats obtenus (Figure 76), on constate une co-insertion du cadmium et du nickel dans le cas d'une JET sulfuré alors

qu'avec une JET Mo_6Se_8 seul le Cd est intercalé. Pour exprimer les résultats des suivis, nous avons calculé le taux de sélectivité du mélange dans les deux cas :

$Cd_t/(Cd_t+Ni_t)$

- cas d'une phase Mo_6S_8: on obtient un taux de sélectivité de transfert du cadmium de 70%, c'est-à-dire une sélectivité peu satisfaisante puisque ce taux serait de 50% pour une sélectivité nulle.
- cas d'une phase Mo_6Se_8 : on obtient un taux de sélectivité de transfert du cadmium pratiquement de 100%.

On constate ainsi que la nature de la jonction électrochimique de transfert (JET) a un rôle primordial au niveau d'un transfert sélectif de cations. Ainsi l'exemple du mélange Cd/Ni démontre ce fait puisque dans ce cas une JET Mo_6S_8 conduit à une extraction simultanée des deux cations alors que une JET Mo_6Se_8 apporte une sélectivité performante pour une extraction sélective du cadmium.

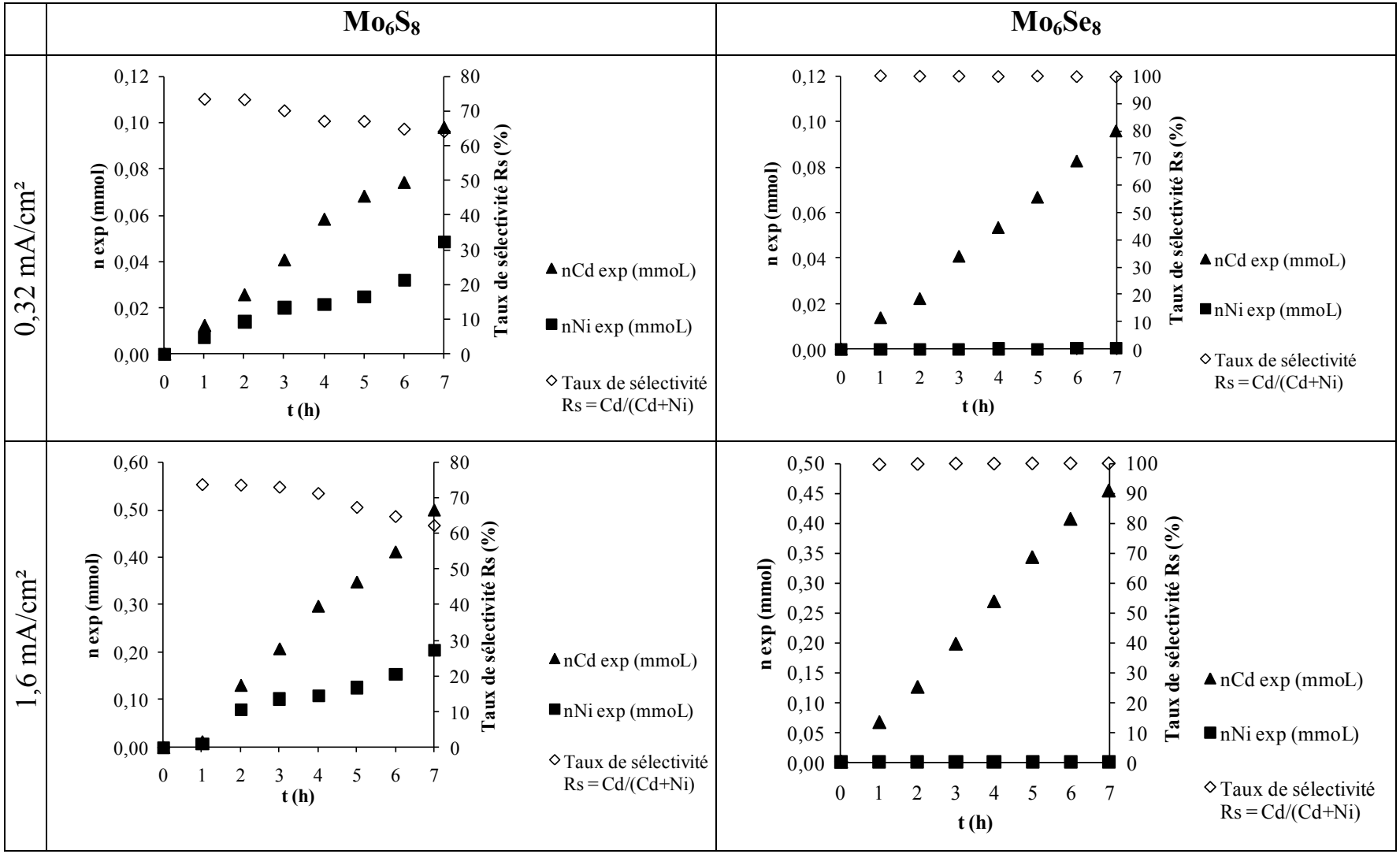


Figure 76 : Suivi des quantités de cadmium et de nickel en fonction de la densité de courant avec des matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.4 Cas du mélange Co/Cd

Ce développement constitue en fait une étude parallèle à celle du mélange Cd/Ni. La similitude du comportement des ions Ni^{2+} et Co^{2+} doivent conduire au même type de résultat dans la sélectivité du transfert dans le mélange Co/Cd.

I.4.1 Etude analytique

La Figure 77 b) représente le voltampérogramme réalisé pour le mélange Co/Cd en présence de Mo_6S_8, on constate l'apparition d'un pic unique en réduction et en oxydation. Ces signaux peuvent être attribués à l'intercalation du cation cadmium mais si l'on compare ce potentiel (E= -0,650 V/ECS) au potentiel d'intercalation du cadmium seul (E= -0,550 V/ECS, Figure 77), on remarque que le potentiel est plus cathodique. Aucun signal ne correspond à l'intercalation du cobalt. Cette observation pourrait ainsi témoigner d'une co-insertion des cations Co^{2+} et Cd^{2+}. Pour vérifier cette hypothèse, une seconde étude analytique par chronoampérométrie (en imposant un potentiel de -0,650 V/ECS) a été réalisée sur une pastille Mo_6S_8 (2mm d'épaisseur et une surface de 4,95 cm²) qui a subi par la suite une analyse de stœchiométrie par fluorescence X et une analyse de structure par DRX. On constate la présence des deux cations dans la matrice sulfurée, nous obtenons la phase quaternaire $Co_{1,2}Cd_{1,85}Mo_6S_8$ avec les paramètres de maille suivants : a_H= 9,51 Å et c_H= 10,67 Å.

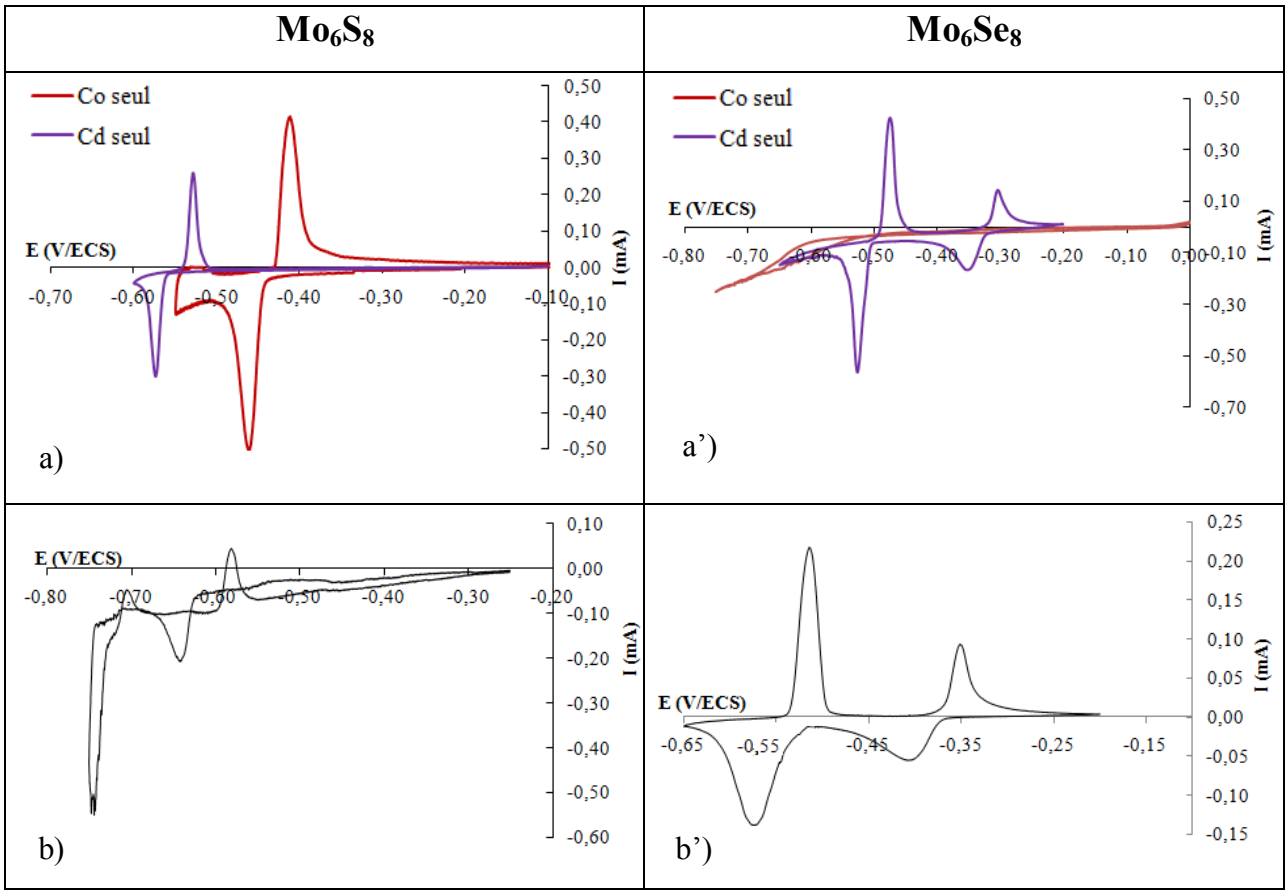


Figure 77 : Voltampérogrammes des systèmes a) Cd^{2+},$Mo_6S_8/Cd_2Mo_6X_8$ et Co^{2+}, $Mo_6X_8/Co_1Mo_6X_8$; b) Cd^{2+} and Co^{2+}, $Mo_6X_8/Cd_yCo_yMo_6X_8$; vitesse de balayage= 10 mV/min

A partir du voltampérogramme réalisé pour le mélange Co/Cd dans la phase Mo_6Se_8, nous notons essentiellement l'intercalation du cadmium et l'absence du signal d'insertion du cobalt. Nous obtenons ainsi la phase ternaire $Cd_{1,94}Mo_6Se_8$ avec les paramètres de maille a_H= 9,75 Å et c_H= 11,22 Å. Ce phénomène est à rapprocher des résultats obtenus pour les mélanges Cd/Ni et Co/Ni. Les opérations de transfert devraient être marquées par une bonne sélectivité du transfert du cadmium.

I.4.2 Transfert en mode galvanostatique

Les opérations de transfert, sont suivies par dosage des quantités de cadmium et de cobalt transférées en fonction du temps et de la densité de courant imposé (0,32 et 1,63 mA/cm²). Dans de cas le conditionnement de la matrice Mo_6S_8 a été arbitrairement effectué à la stœchiométrie $Cd_1Mo_6S_8$. Pour la matrice Mo_6Se_8, la stœchiométrie $Cd_1Mo_6Se_8$ s'imposait. A partir des résultats obtenus (Figure 78), on constate une co-insertion du cadmium et du cobalt dans le cas d'une JET sulfuré avec un taux de sélectivité de seulement 45% pour une densité de courant faible et une sélectivité pratiquement de 100% pour une densité de courant maximale. Il est donc à signaler que le taux de sélectivité peut se moduler par la densité de courant ce qui suppose une étude préparatoire qui doit également prendre en compte le rapport des concentrations des cations dans la solution source.

Avec une JET Mo_6Se_8 seul le Cd est intercalé avec une sélectivité de 100%. Les taux de sélectivité obtenus démontrent un transfert simultané du cobalt et du cadmium pour Mo_6S_8 et une sélectivité parfaite dans le transfert du cadmium dans la phase Mo_6Se_8.

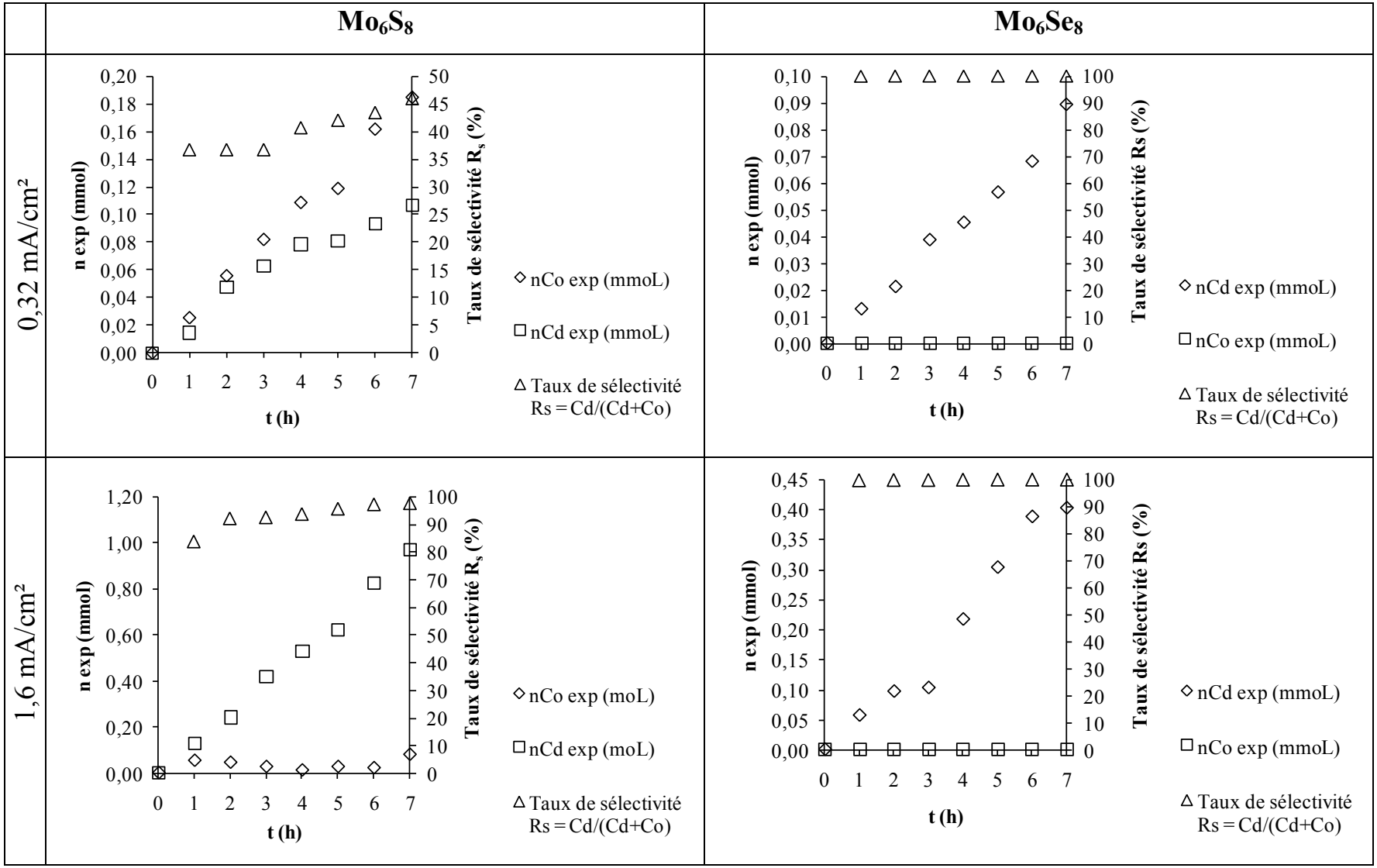


Figure 78 : Suivi des quantités de cadmium et de cobalt en fonction de la densité de courant avec des matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.5 Cas d'un mélange triple de cations : Cd/Co/Ni

En extension aux études sur les mélanges binaires relatives aux trois cations Cd^{2+},Co^{2+}, Ni^{2+} et des sélectivités obtenues nous avons envisagé de procéder à des opérations de transfert en exploitant en série deux jonctions dans une cellule construite sur trois compartiments (Figure 79). Nous avons choisi une solution mélange triple de Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} et engagés deux matrices, Mo_6S_8 entre la solution source où travaille l'anode A_1 et le compartiment 2, Mo_6Se_8 entre le compartiment 2 et le compartiment 3 où travaille la cathode C_2. Les compartiments 2 et 3 sont des solutions de H_2SO_4 (0,1M) + Na_2SO_4 (0,1M). Cet exemple était intéressant dans la mesure où il a été constaté précédemment une sélectivité du cobalt par rapport au nickel sur JET Mo_6S_8 mais pas sur le cadmium et une sélectivité du cadmium sur le cobalt ou le nickel sur JET Mo_6Se_8. Ce développement cherche à démontrer que des opérations de transfert en ligne avec des natures de JET différentes peuvent profiter à la réalisation de transferts sélectifs sur des solutions sources complexes.

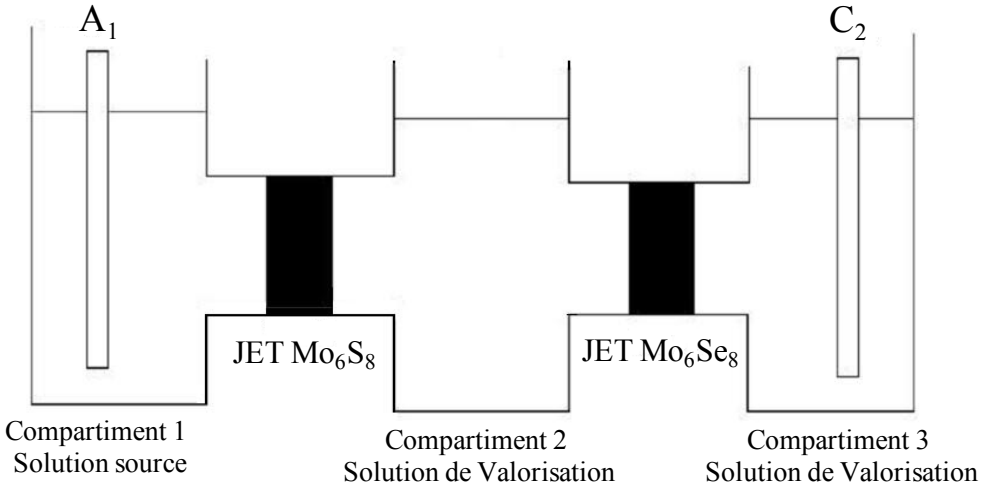


Figure 79 : Schéma de la cellule à trois compartiments

I.5.1 Etude analytique

Comme pour les mélanges précédents, nous avons confronté les cycles d'insertion et de désinsertion électrochimique du cadmium seul, du cobalt seul et du nickel seul à celui fait sur le mélange équimolaire Cd/Co/Ni (Figure 80 a). Ce tracé Figure 80 b se marque par trois signaux réversibles bien différenciés qui semble correspondre pratiquement à l'addition simple des comportements spécifiques au nickel, au cobalt et au cadmium mais avec un décalage des signaux dans l'échelle de potentiel. L'intercalation directe du nickel est décalée par rapport à son potentiel habituel. Le premier signal pouvait correspondre au cobalt, le deuxième au cadmium et le troisième est spécifique à ces conditions de composition d'électrolyte mixte. L'identification de ce comportement doit passer par un développement spécifique pour des intercalations en mode potentiostatique avec identification des phases obtenues par RX et surtout des stœchiométries. Néanmoins le contrôle de stœchiométrie indique la formation d'une phase mixte $Cd_{1,85}Co_1Ni_{0,02}Mo_6S_8$ avec les paramètres de maille suivants : a_H= 9,52 Å et c_H= 11,73 Å. Ce résultat pourra être soumis à une étude complémentaire pour confirmer la formation de cette phase cristalline.

Dans le cas de la phase Mo_6Se_8, il se confirme que l'insertion du nickel et du cobalt sont inexistantes et que seule l'insertion électrochimique du cadmium est réalisable. Nous distinguons la présence des deux signaux d'intercalation compris respectivement dans les gammes de potentiel -0,300 et -0,450 V/ECS et -0,500 et -0,650 V/ECS et attribuable aux deux stades d'intercalation du cadmium. Ceci est vérifié par l'analyse fluorescence X et la DRX qui confirme l'obtention de la phase $Cd_{1,98}Mo_6Se_8$ (paramètres de maille : a_H= 9,73 Å et c_H= 11,11 Å). La sélectivité du transfert du Cd^{2+} serait maintenue en présence simultanément des cations cobalt et nickel.

Malgré l'absence d'un développement complémentaire pour l'interprétation des comportements électrochimiques des matrices dans le mélange Cd/Co/Ni nous avons lancé un contrôle quantitatif des transferts se développant au niveau de chacune des JET dans un travail global d'électrolyse.

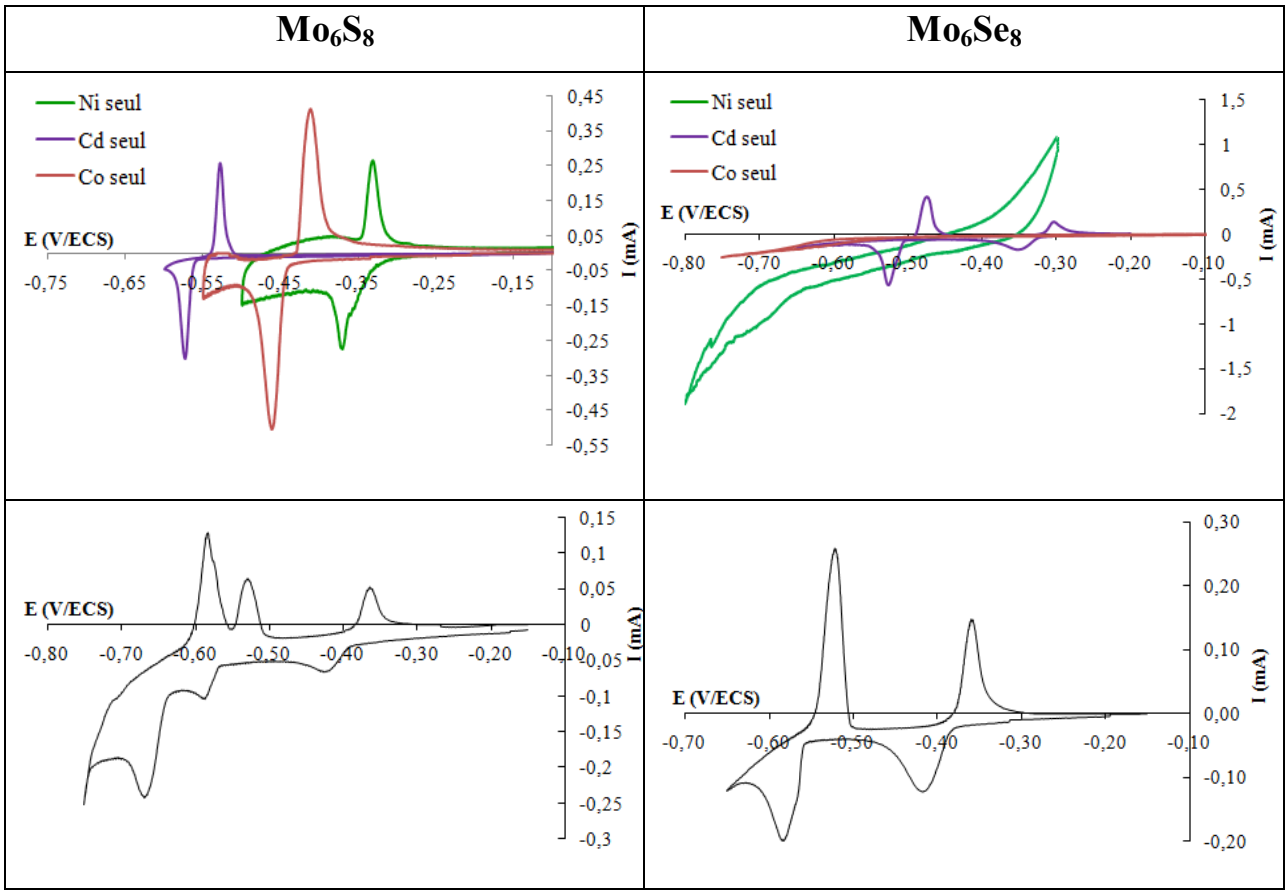


Figure 80 : Voltampérogrammes des systèmes a) Cd^{2+},Mo_6S_8/$Cd_2Mo_6X_8$ et Co^{2+}, Mo_6X_8/$Co_1Mo_6X_8$, Ni^{2+},Mo_6S_8/$Ni_2H_2Mo_6X_8$; b) Cd^{2+} ,Co^{2+},Ni^{2+}, Mo_6X_8/$Cd_yCo_wNi_zMo_6X_8$; vitesse de balayage= 10 mV/min

I.5.2 Transfert du mélange Cd/Co/Ni en triple cellule

Pour cette analyse de transfert de cations présents dans un mélange d'un compartiment à un autre par ce processus électrochimique, nous avons utilisé l'électrolyte $CdSO_4$, $CoSO_4$ et $NiSO_4$ (0,1M) comme électrolyte source dans le compartiment 1 et un électrolyte support Na_2SO_4 (0,1M) dans le compartiment 2 et un électrolyte de valorisation de sulfate de sodium 0,1M et de l'acide sulfurique H_2SO_4 0,1M dans le compartiment 3. Compte tenu des études précédentes sur les mélanges Cd/Ni et Cd/Co, les jonctions ont été conditionnées à $Cd_1Mo_6S_8$ pour la matrice

sulfurée et $Cd_1Mo_6Se_8$ pour la matrice séléniée. Durant l'opération de transfert, nous avons réalisé des prélèvements dans le compartiment 2 et 3 pour ainsi suivre l'évolution des quantités de cations transférées en fonction du temps et des densités de courant (0,32 et 1,6 mA/cm²). A partir des résultats obtenus (Figure 81), on constate un co-transfert du cadmium, cobalt dans le cas d'une JET Mo_6S_8 dans le compartiment 2. Les analyses confirment le non transfert du nickel comme il avait été constaté dans le mélange Co/Ni. Il faut remarquer que dans le cas du mélange Ni/Cd les deux cations étaient extraits et transférés simultanément. Ceci confirmera que le cation cobalt serait un inhibiteur de transfert du cation nickel.

Le taux de sélectivité est de 60% pour le cadmium et de 40% pour le cobalt et le rendement faradique sur la somme des deux cations est de 100%. Ces résultats sont obtenus avec une bonne précision sur la densité de courant faible à 0,32 mA/cm². Dans le cas de la densité de courant de 1,6 mA/cm² le transfert du cobalt a été au cours de cette manipulation relativement irrégulier dans son évolution. La fluctuation s'est donc également répercutée sur les taux de transfert. Une nouvelle expérimentation serait à reprendre mais globalement il est à remarquer ici aussi, le non transfert du nickel. Le co-transfert du cobalt et du cadmium avec des taux approximatif de transfert de 60-70% du cadmium et ≈ 35% pour le cobalt.

En ce qui concerne le second transfert avec la JET Mo_6Se_8, les résultats confirme la totale sélectivité du transfert du cadmium. Le taux de transfert s'établit à 100% avec un rendement faradique de 100% également.

En résumé l'opération de transfert galvanique sur le mélange équimolaire 0,1M en Cobalt, nickel et cadmium pour la solution source a pour résultat :

- un transfert sélectif du cadmium dans le compartiment 3
- un transfert mixte Cd/Co légèrement favorable au cadmium 60% et de 40% pour le cobalt avec l'absence totale de nickel d'où une séparation Co-Ni performante. Le compartiment 2 s'enrichit en cadmium et cobalt avec cependant et malgré un léger bénéfice à la vitesse de transfert du cadmium. Mais le transfert sélectif du cadmium vers le compartiment 3 va en réalité provoquer ou favoriser une augmentation de la teneur en cobalt qui se stocke dans le compartiment 2. Il en résulte théoriquement un enrichissement progressif relatif en nickel dans le compartiment 1.

Cet exemple démontre de manière performante la possibilité de travail en série de JET de nature différente. Il est à remarquer qu'un travail avec des JET de même nature pourrait être pratiqué et

leurs performances respectives modulées par des densités de courant adapté sur chacun pour une sélectivité souhaitée.

Durant le processus de transfert de cations dans la cellule à trois compartiments, nous avons pu réaliser le relevé des potentiels d'intercalation et de désintercalation de chaque interface ainsi que le potentiel global ΔE. Nous obtenons les résultats (Tableau 15) suivant :

	Compartiment 1 et 2 Mo_6S_8	Compartiment 2 et 3 Mo_6Se_8
Potentiel d'Intercalation (V/ECS)	-0,652	-0,552
Potentiel de Désintercalation (V/ECS)	-0,439	-0,214
Potentiel global ΔE (V)	3,681	

Tableau 15 : Les différents potentiels d'interfaces et le potentiel global pour le processus de transfert à deux JET.

On constate que le potentiel d'intercalation dans la matrice Mo_6S_8 correspond à la co-insertion du cobalt et du cadmium, alors que celui de la matrice séléniée est seulement dédié à l'intercalation du cadmium. Ces mêmes remarques peuvent être effectuées pour le potentiel de désintercalation. On note de plus que le potentiel global du processus de transfert à travers deux JET différentes Mo_6S_8-Mo_6Se_8 est uniquement d'environ 4 V.

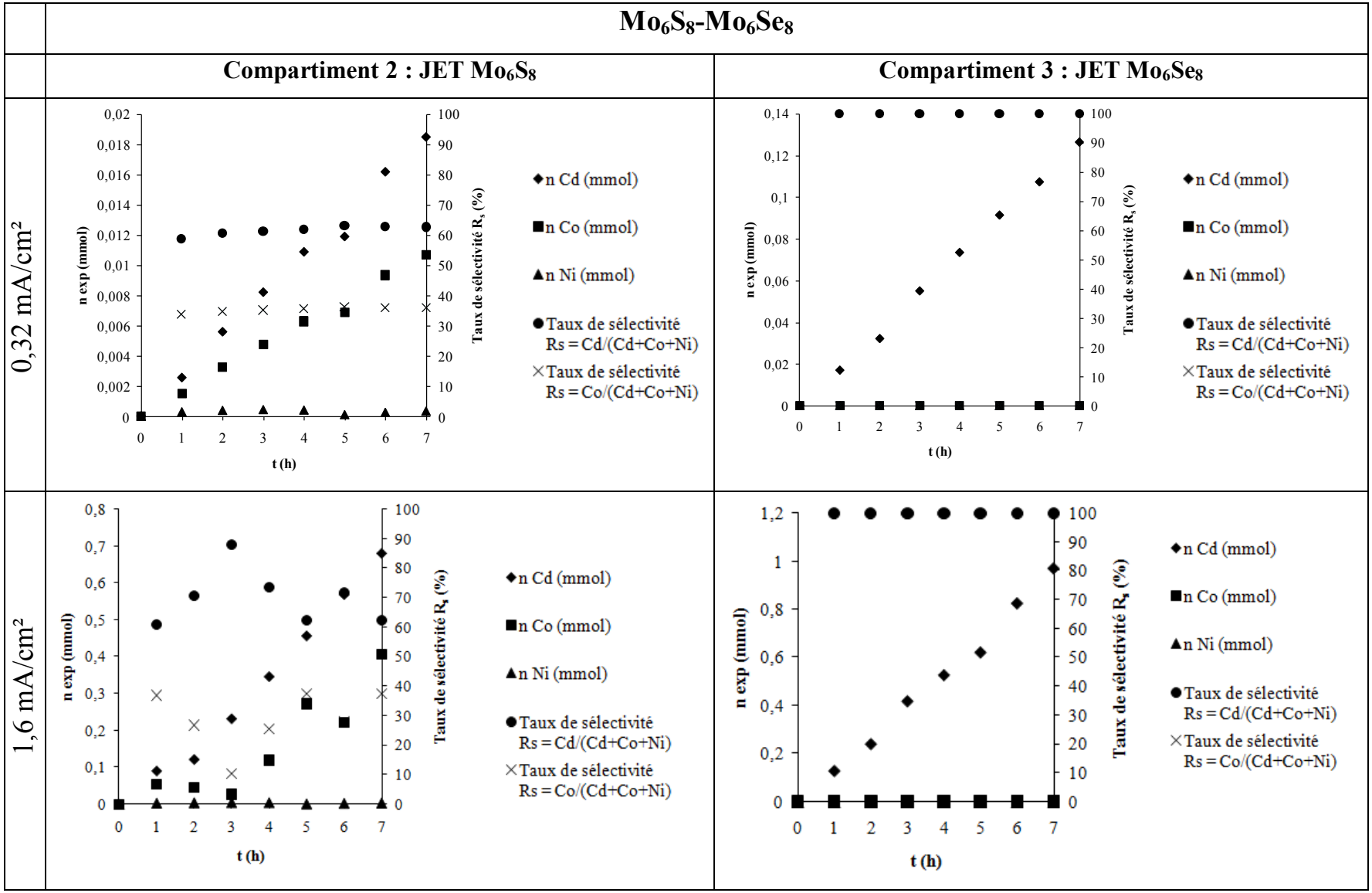


Figure 81 : Suivi des quantités de cadmium, de cobalt et de nickel en fonction de la densité de courant avec des matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 en triple cellule a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.6 Autres mélanges

Pour ces mélanges (Co/Cu, Co/Fe, Ni/Fe, Zn/Mn), l'étude a été moins approfondie d'un point vue structural et analyse de composition de la JET.

I.6.1 Co/Cu

Ayant démontré l'efficacité du transfert électrochimique du cobalt d'un milieu à un autre, nous avons envisagé des tests de séparation pour un mélange équimolaire Co^{2+}/Cu^{2+}. Pour envisager ce processus de transfert, nous avons utilisé l'électrolyte $CoSO_4$ et $CuSO_4$ (0,1M) comme électrolyte source dans le compartiment 1 et un électrolyte de valorisation Na_2SO_4 (0,1M).Dans le cas d'un mélange Co/Cu, la sélectivité constatée est de l'ordre de 100% pour les différentes densités de courant appliquées (Figure 82).

Alors que la position des systèmes redox laissait prévoir une intercalation préférentielle du cuivre et donc son transfert, le bilan expérimental démontre au contraire un transfert sélectif du cobalt. L'explication tient au fait que dans les conditions d'électrolyse utilisées, une fraction du courant concerne en premier lieu l'électroréduction de l'ion Cu^{2+} à l'état métallique Cu° pulvérulent et non couvrant, une boue cathodique se forme. La partie complémentaire de l'intensité se porte sur l'intercalation et le transfert spécifique du cobalt. Ce phénomène est un cas particulier du protocole de transfert par JET dans la mesure où il y a complémentarité d'une électrodéposition (Cu°) et d'un transfert (Co^{2+}). L'effet est un abattement des deux ions de la solution source avec séparation.

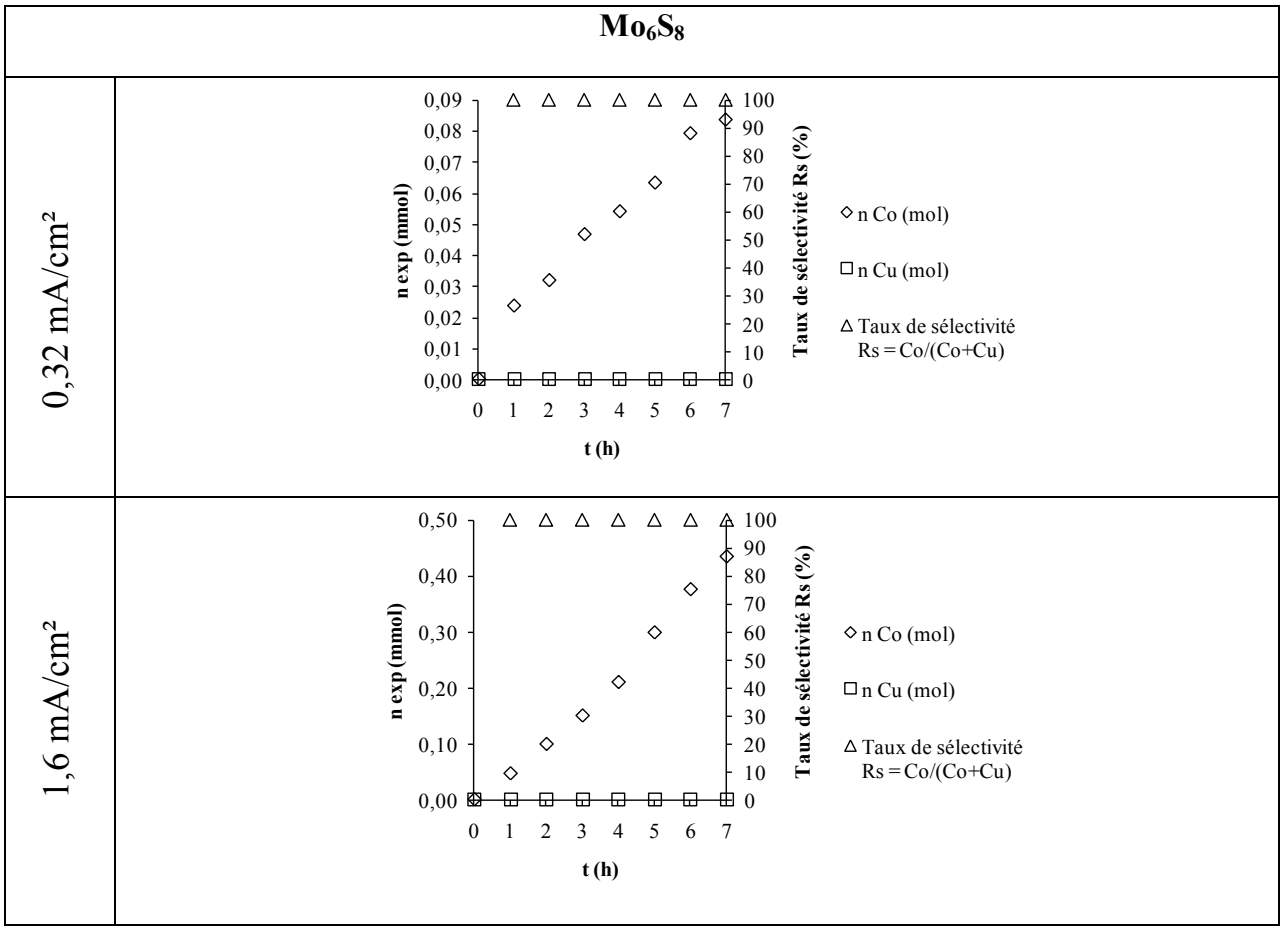


Figure 82 : Suivi des quantités de cobalt et de cuivre en fonction de la densité de courant avec la matrice Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.6.2 Co/Fe

Les possibilités de transfert sélectif sur des cations cobalt et fer à partir des deux matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 ont été abordées. Les résultats de suivis des quantités de cobalt et de fer transférées sont donnés dans la Figure 83. Nous notons un co-transfert du Co^{2+} et du Fe^{2+} dans le cas d'une JET sulfurée alors qu'avec une JET séléniée aucun transfert n'est réalisé comme pour le mélange Co/Ni. Ainsi le taux de sélectivité déterminé dans le cas d'une phase Mo_6S_8 est de l'ordre de 60% pour les densités de courant faibles. La sélectivité est totalement perdue à densité de courant plus élevée, le taux est en effet de 50%.

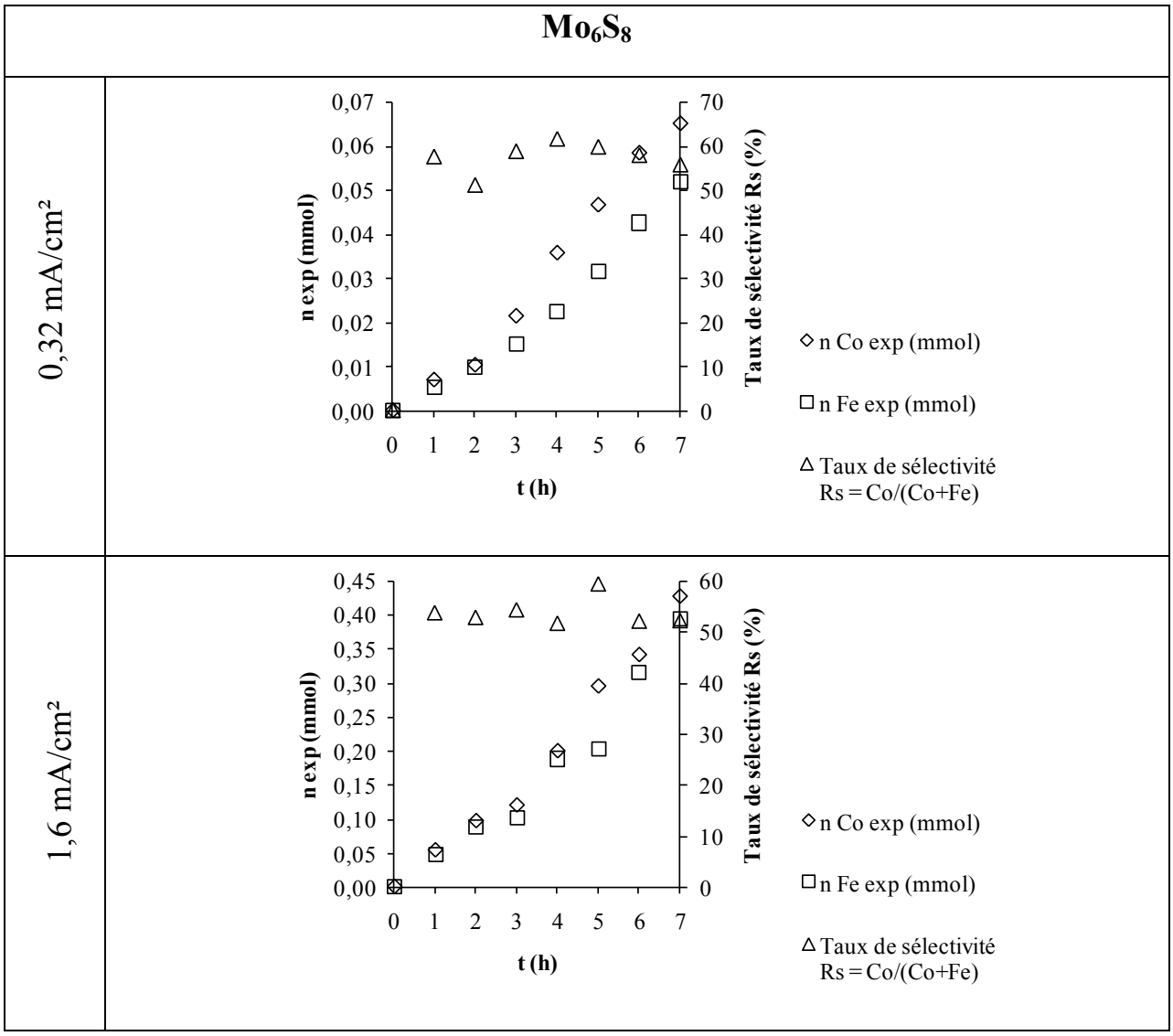


Figure 83 : Suivi des quantités de cobalt et de fer en fonction de la densité de courant avec la matrice Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.6.3 Ni/Fe

Les quantités de nickel et fer transférées en double cellule au cours du temps à différentes densités de courant (Figure 84), confirment un co-transfert de Ni^{2+} et Fe^{2+} dans le cas d'une JET Mo_6S_8 avec un taux de sélectivité R_s proche de 60% aussi bien à faible et qu'à forte densité de courant. Alors qu'avec une JET Mo_6Se_8 aucun transfert de cations n'a pu être réalisé.

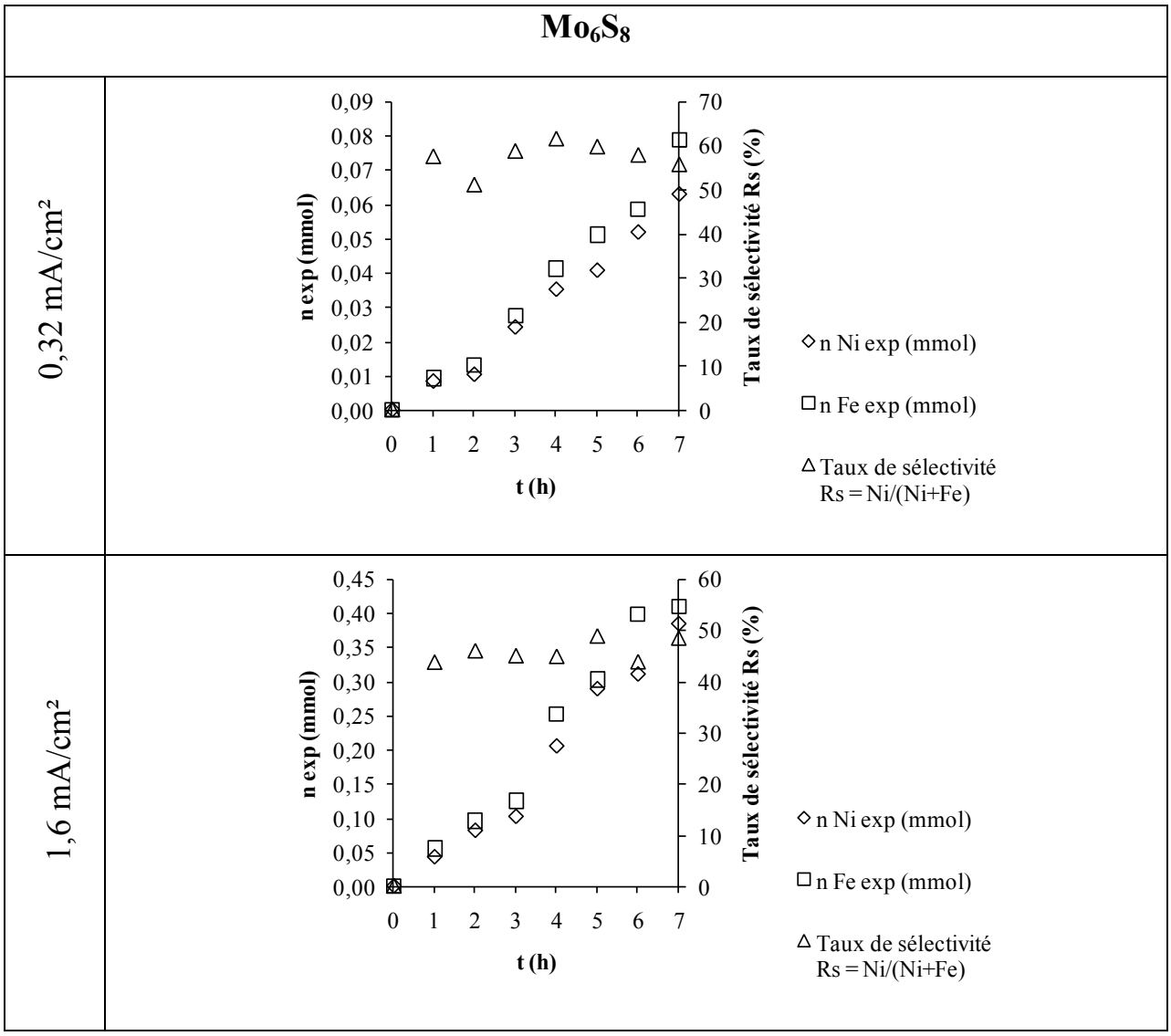


Figure 84 : Suivi des quantités de nickel et de fer en fonction de la densité de courant avec la matrice Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

Il est donc à remarquer qu'aucune extraction sélective du cobalt ou du nickel n'est obtenu vis-à-vis du fer sur les seuls paramètres nature de la JET et paramètres électrochimiques. Seuls des paramètres chimiques comme des agents de complexation peuvent vraisemblablement offrir des possibilités de sélectivité.

I.6.4 Zn/Mn

En étudiant les voltampérogrammes des couples $Zn^{2+}/Zn_2Mo_6S_8$ et $Mn^{2+}/Mn_yMo_6S_8$ (Figure 85 a), on constate que le zinc et le manganèse s'intercalent dans la même gamme de potentiel -0,400 et -1,000 V/ECS [60,95,115,116]. L'examem du voltampérogramme du mélange Zn/Mn pour Mo_6S_8 démontre une co-insertion des deux cations entre -0,6 et -1 V/ECS. Ainsi la réponse électrochimique obtenue correspond à une manifestation commune des cations Zn^{2+} et Mn^{2+}.

La confrontation des deux comportements montre cependant que la première étape d'intercalation du zinc devrait être un signal sélectif mais en prenant également en compte la réversibilité de ce signal il est à redouter que la sélectivité ne puisse être obtenue que pour des densités de courant très basse incompatibles avec la réalité matérielle d'un transfert.

Dans le cas de la matrice séléniée (Figure 85 b) les comportements spécifiques du zinc puis du manganèse sont bien différenciés sur l'échelle des potentiels. La réponse obtenue sur le mélange prolongée jusqu'à -1,00V/ECS doit correspondre à une co-insertion mais si l'opération ne se développe pas au-delà de -0,800 V/ECS un transfert sélectif du zinc devrait être possible.

Pour vérifier ces observations, il est nécessaire d'effectuer un transfert sélectif de ces cations à partir des deux matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8.

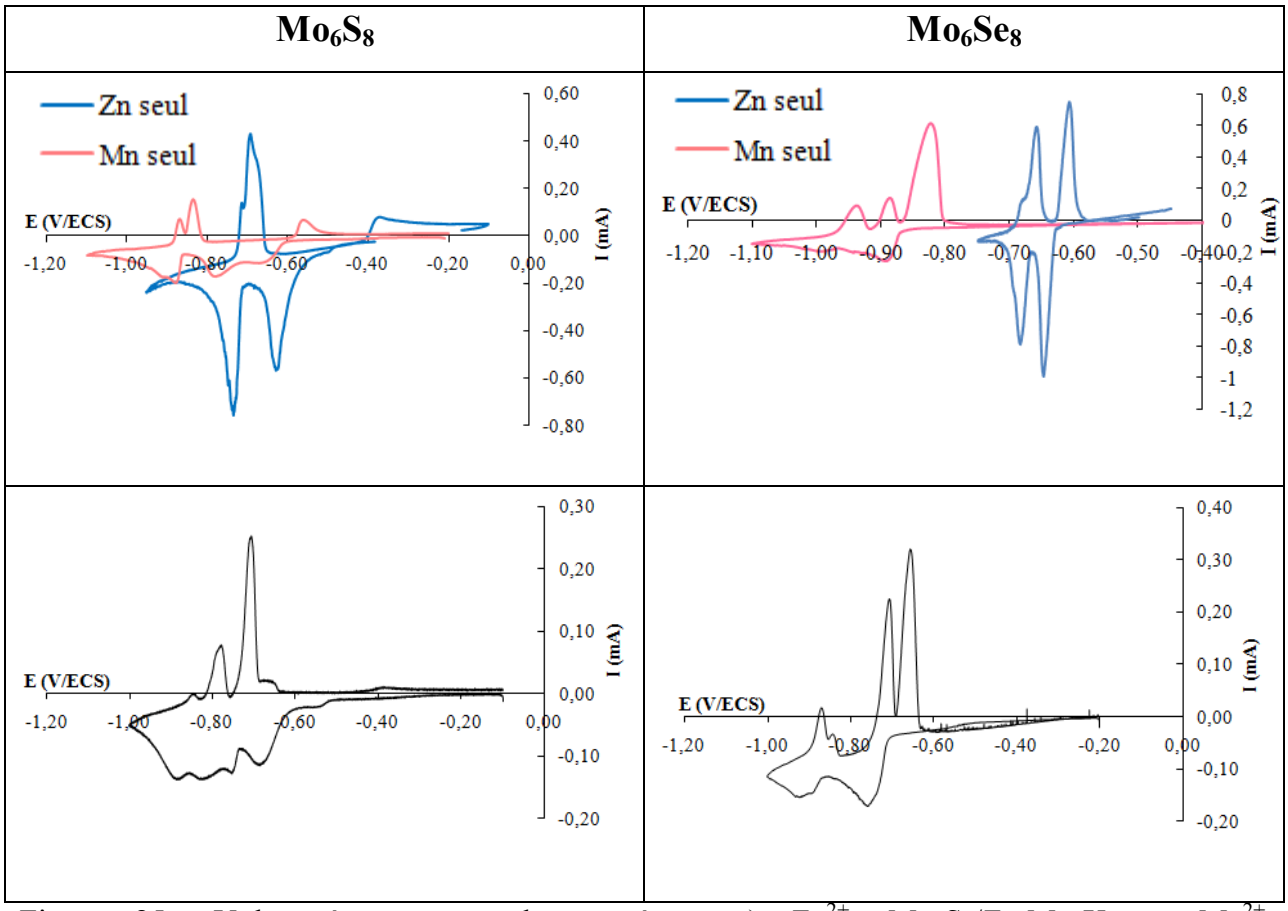


Figure 85 : Voltampérogrammes des systèmes a) Zn^{2+}, $Mo_6S_8/Zn_2Mo_6X_8$ et Mn^{2+}, $Mo_6X_8/Mn_{1,94}Mo_6X_8$; b) Zn^{2+} and Mn^{2+}, $Mo_6X_8/Zn_yMn_yMo_6X_8$; vitesse de balayage= 10 mV/min

- Etude en transfert galvanostatique :

Avant même de réaliser toutes expérimentations, le conditionnement de la matrice Mo_6S_8 a été effectué arbitrairement à la stœchiométrie $Zn_1Mo_6S_8$. Pour la matrice séléniée, la stœchiométrie $Zn_1Mo_6Se_8$ a été retenue comme stœchiométrie de conditionnement.

L'intérêt de cette analyse est d'effectuer un transfert sélectif d'un seul cation présent dans le mélange Zn/Mn d'un compartiment à un autre. Ainsi le suivi de la quantité de zinc et manganèse transférée au cours du temps à différentes densités de courant pour les deux matrices est réalisé. Ces résultats sont donnés dans la Figure 86. On observe un co-transfert de Zn^{2+} et Mn^{2+} dans le cas d'une JET Mo_6S_8, avec un taux de transfert de l'ordre de 60% à 0,32 et 1,63 mA/cm². Ceci est conforme aux observations faites précédemment en l'étude analytique.

Dans le cas d'une phase Mo_6Se_8, nous notons aussi un lent transfert des deux cations mais avec un bilan préférentiel du zinc par rapport au manganèse comme en témoigne la valeur du taux de sélectivité R_s proche de 95%. Pour le mélange Zn/Mn, la nature de la jonction électrochimique de transfert améliore la sélectivité.

Les graphes de la Figure 86 montrent des évolutions de quantité transférée de zinc et de manganèse qui n'apparaissent pas régulière comme il l'a été constaté sur d'autres mélanges. Parmi les raisons de cet écart à la proportionnalité des quantités transférées en fonctions du temps, on peut remarquer que dans ce cas les potentiels de travail en intercalation sont à des valeurs fortement négatives (-1,00 V/ECS) ce qui suppose des réactions perturbées par la réactivité du proton. De plus le conditionnement initial effectué au stade $Zn_1Mo_6S_8$ n'est peut être pas la stœchiométrie optimale. Il semblerait que l'intercalation du manganèse ne se mette en place que progressivement.

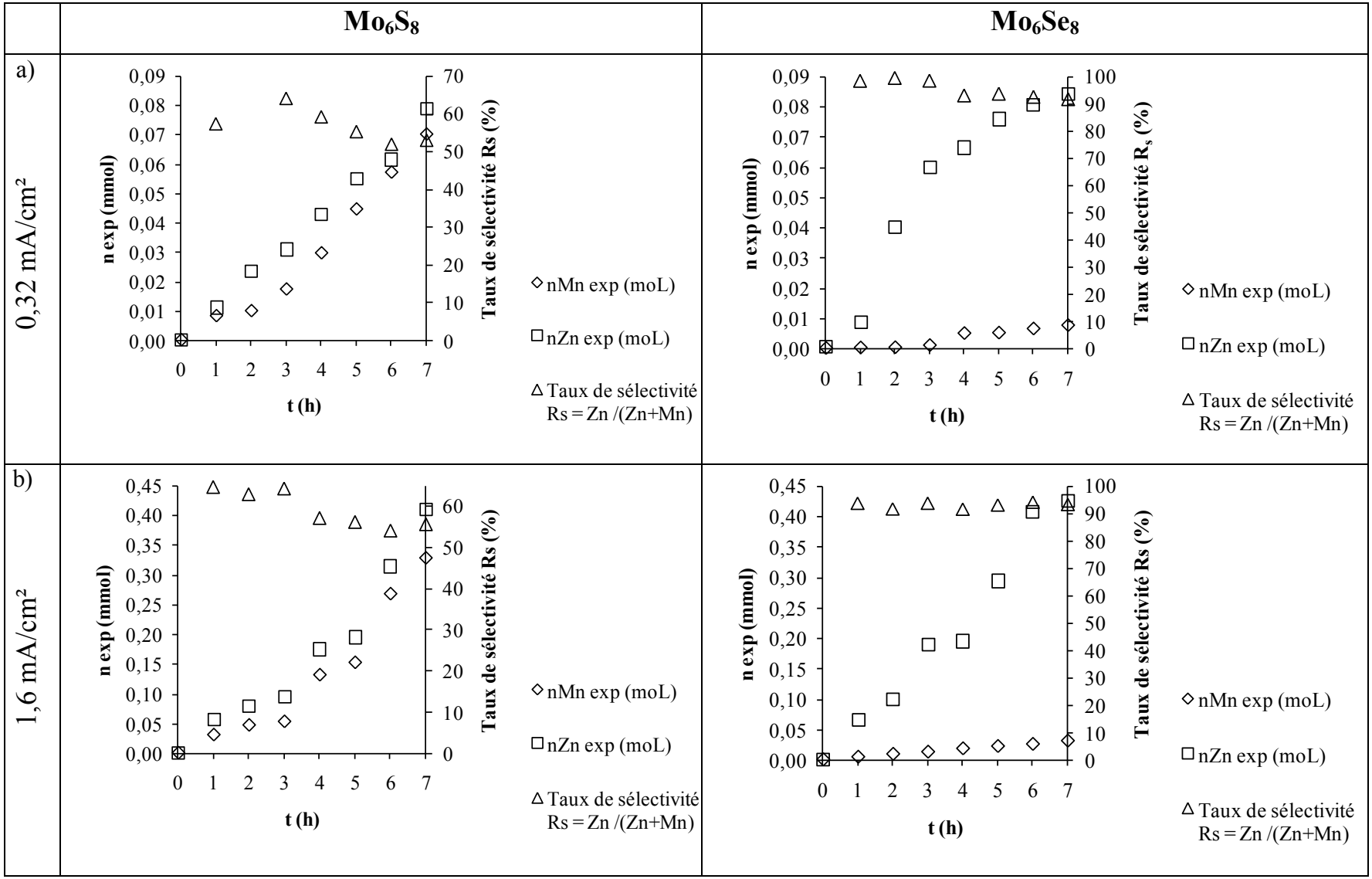


Figure 86 : Suivi des quantités de zinc et de manganèse en fonction de la densité de courant avec la matrice Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

I.7 Bilan

Le bilan des développements sur différents cations confirme expérimentalement des possibilités de transferts sélectifs de cations dans une électrolyse globale sur une double ou triple cellule constituée d'électrolytes séparés par une ou des jonctions électrochimiques de transfert JET (Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8). Comme dans le cas de l'étude du transfert des cations seuls, se pose le problème d'un conditionnement en stœchiométrie adapté dans le cas du travail des transferts sélectifs. Dans chaque cas le Tableau 16 ci-dessous donne le choix de la stœchiométrie initiale pour le conditionnement de départ. Il est vérifié par analyse de fluorescence X et caractérisation par DRX. A ces contrôles, il est adjoint les analyses correspondant pour l'état des jonctions après chaque série d'expérimentation de transfert. Il est à constater le maintient de la composition de la matrice marquant la bonne stabilité du réseau hôte.

Electrolytes sources	**Conditionnement initiale**		**Après les opérations de transfert**	
	Stœchiométrie (fluorescence X)	Paramètres de maille (Å)	Stœchiométrie (fluorescence X)	Paramètres de maille (Å)
Co/Ni	$Co_{0,5}Mo_6S_8$	a_H= 9,48, c_H= 10,02	$Co_{0,5}Mo_6S_8$	a_H= 9,49, c_H= 10,01
Cd/Zn	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,44 c_H= 10,73	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,43 c_H= 10,72
Cd/Ni	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,43 c_H= 10,73	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,42 c_H= 10,72
Cd/Co	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,43 c_H= 10,72	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,44 c_H= 10,73
Cd/Co/Ni	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,42c_H= 10,72	$Cd_1Mo_6S_8$	a_H= 9,43 c_H= 10,73

Tableau 16 : Contrôle de l'état des conditionnements des JET compactes pour le transfert des mélanges synthétiques.

Ce protocole de transfert sélectif à partir de solutions synthétiques est démontré avec des séparations remarquables, cas de Cd/Zn, Co/Ni avec Mo_6S_8 et Zn/Ni, Ni/Cd, Mn/Zn ou encore Cd/Co/Ni avec Mo_6Se_8. Les principaux résultats de sélectivité sont rassemblés dans le Tableau

17. On constate ainsi que la nature de la jonction électrochimique de transfert (JET) peut jouer un rôle positif au niveau de la sélectivité des transferts et que les taux R_s de sélectivité sont également dépendants des densités de courant imposées. Les basses densités sont logiquement plus performantes pour la sélectivité mais les vitesses de transfert sont défavorablement diminuées. En passant dans le cas du mélange Cd/Ni de la JET Mo_6S_8 à Mo_6Se_8, on observe une augmentation de la sélectivité donc une meilleure séparation des deux cations qui s'explique aussi par des systèmes redox différents. On constate que la sélectivité semble être meilleure pour la phase séléniée mais que son utilisation est plus restreinte dans les mélanges.

L'extraction de cations d'une solution par un protocole électrolytique est originale. Elle pourrait ouvrir de nombreuses voies d'applications dans différents domaines notamment dans la valorisation et le recyclage des métaux issus des piles et accumulateurs usagés.

C'est dans cette perspective que nous avons envisagé le traitement de mélanges réels d'origine industrielle.

TAUX DE SELECTIVITE R_s (%)				
Mélanges	**Mo_6S_8**		**Mo_6Se_8**	
	0,32 mA/cm²	1,63 mA/cm²	0,32 mA/cm²	1,63 mA/cm²
Cd/Zn	95	95	100	100
Co/Ni	98	98	/	/
Cd/Ni	67	72	100	100
Zn/Mn	62	60	96	92
Cd/Co	45	90	100	100
Co/Cu	100	100	/	/
Co/Fe	58	55	/	/
Ni/Fe	58	50	/	/
Cd/Co/Ni	65	75	100	100

Tableau 17 : Taux de sélectivité ($M_t^{n+}/\Sigma\ M_{it}^{n+}$ x 100) pour les différents mélanges étudiés à différentes densités de courant

II. Cas d'effluents industriels

D'après les expériences réalisées précédemment, il est donc envisageable de mettre à profit les systèmes réversibles d'insertion et de désinsertion électrochimique de cations métalliques dans les phases de Chevrel pour le transfert de cations dans une électrolyse globale.

L'objectif final étant de l'utiliser dans le traitement d'effluent industriel (lixiviats ou déchets), nous avons ainsi décidé de mettre en place ce protocole sur des mélanges industriels réels.

Selon, les données 2007 de l'observatoire piles et accumulateurs [118] mise en place en 2001 par l'agence de l'environnement de la maîtrise d'énergie ADEME, ont été déclarés mises sur le marché en France :

- 26 706 tonnes de piles portables (<1kg)
- 6 124 tonnes d'accumulateurs portables (<1 kg)
- 218 897 tonnes d'accumulateurs industriels et batteries de démarrage (> 1 kg)

Dans cette même année, 8 937 tonnes de piles ont été collectées en France et plus de 12 538 tonnes ont été traitées. Cette différence entre la collecte et le traitement est du à des flux de piles usagées provenant de l'étranger (pays limitrophes).

Concernant le cas des accumulateurs : en France, 1149 tonnes d'accumulateurs Ni/Cd, 159 tonnes d'accumulateurs Nickel-métal-hydrure et 51 tonnes d'accumulateurs au lithium-ions ont été collectés et traités en 2007.

La directive 2006/66/CE du 6 septembre 2006 par l'Union Européenne, relative aux piles et accumulateurs et à leurs déchets abrogeant la directive de 1991, est transposée depuis le 26 septembre 2008 par les états membres. Cette directive a classé les accumulateurs Ni/Cd, les piles et les électrolytes de piles et accumulateurs collectés dans la catégorie des déchets dangereux dû au caractère cancérigène des métaux contenus dans ces déchets. De plus, elle impose des normes strictes au niveau de la collecte et du recyclage de ces déchets à chaque état membre.

Cette directive encourage un niveau élevé de collecte sélective et recyclage des piles et accumulateurs, ainsi qu'une amélioration de la performance environnementale de tous les acteurs (producteurs, distributeurs et utilisateurs finals) et en particulier ceux qui participent directement aux activités de traitement et de recyclage des déchets.

La directive, fixe, pour chaque état membre :

- des taux de collectes de 25% des piles et accumulateurs usagés en 2012 et de 45% en 2016
- des taux de recyclage (basés sur les meilleurs techniques) de 65% de poids moyen des piles et accumulateurs, soit 75% pour le Ni/Cd et 50% pour les autres.

Aujourd'hui, la France dispose de 19 sites de traitement de piles et accumulateurs usagés. Il existe ainsi trois filières de traitement :

- la filière hydrométallurgique complétée par des voies pyrométallurgiques en fonction des éléments à valoriser
- la filière pyrométallurgique,
- et la filière thermique (pyrolyse, distillation complétée par de la pyrométallurgie et /ou de l'hydrométallurgie)

Le traitement des piles et accumulateurs permet la valorisation dans les filières métallurgiques essentiellement des éléments suivants :

- le nickel
- le cadmium
- le zinc (sous forme oxydée ou métallique)
- le manganèse (sous forme de ferromanganèse ou d'oxyde de manganèse)
- le fer (sous forme de ferromanganèse ou de ferrailles)

Plusieurs mélanges ont été envisagés comme utilisable pour cette séparation :

- Cd/Ni : mélange obtenu lors de la lixiviation acide des matériaux électrodes contenues dans les batteries Ni/Cd.
- Li-ions : mélange de lixiviats d'accumulateurs.
- NiMH : Nickel-métal-hydrure mélange de lixiviats d'accumulateurs

Les mélanges Li-ions et Cd/Ni mettent en jeu des métaux à forte valeur ajoutée tel que le cobalt et le nickel, le cadmium et ils sont donc intéressants d'un point de vue économique.

Pour le conditionnement des jonctions pour le travail sur les effluents réels, le traitement initial a été de porter la stœchiométrie arbitrairement à $M_{0,5}Mo_6X_8$, M représentant le cation intercalable majoritairement présent dans l'effluent à étudier.

II.1 Etude de transfert du déchet réel Ni/Cd

Le déchet réel contient majoritairement du cadmium et du nickel, mais également du fer, cobalt et manganèse. Ces deux éléments fer Fe et manganèse Mn ne devraient pas être a priori dans un tel type de déchet, mais leur présence est due à une pollution lors des broyages.
La composition exacte de ce déchet contrôlée au laboratoire est présentée dans le Tableau 18. Le pH du déchet a été mesuré, il est d'environ de 2. On constate que les deux éléments majeurs sont pratiquement équimolaires à une concentration élevée d'environ 0,5M.

Lixiviats d'Accumulateurs Ni/Cd

Eléments	Concentration (mol/L)
Cd	**0,49**
Ni	**0,40**
Fe	0,092
Co	0,02
Mn	0,0003

Tableau 18 : Composition du déchet réel

La démarche d'étude est celle développée précédemment, dans un premier temps une étude analytique sur les deux matrices puis contrôle du protocole de transfert.

II.1.1 Etude analytique

Le voltampérogramme (Figure 87) relatif au comportement électrochimique des intercalations réversibles du lixiviat Ni/Cd dans Mo_6S_8 montre que seulement le nickel et le cadmium sont insérés. Le cation Ni^{2+} est le premier à être intercalé dans la zone -0,450 à -0,550 V/ECS suivis par le cadmium à des potentiels d'intercalation plus cathodique vers -0,600 V/ECS. Nous pouvons noter (constater) que les potentiels d'intercalation du nickel et du cadmium sont

différents de ceux obtenus pour l'étude des cations seuls (Cd : E= -0,550 V/ECS, Ni : E= -0,300 V/ECS). Mais ces résultats sont conformes à la solution synthétique Ni/Cd équimolaire.

Dans la phase séléniée, les signaux confirment l'intercalation unique du cadmium. Ainsi la matrice Mo_6Se_8 va permettre un transfert sélectif du cadmium.

Mo_6S_8

Mo_6Se_8

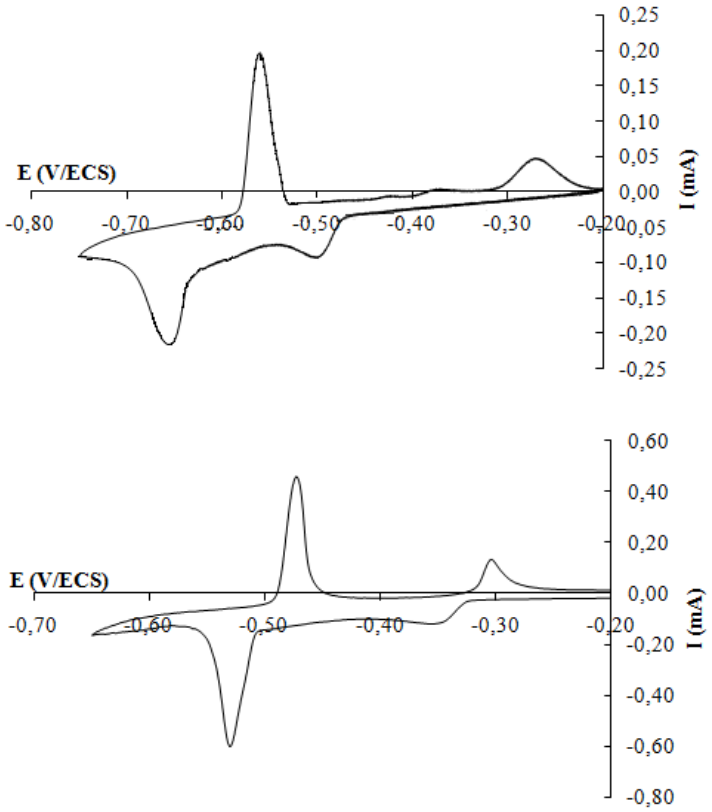


Figure 87 : Voltampérogrammes des systèmes a) M^{n+}, $Mo_6S_8/M_yMo_6S_8$; b) M^{n+}, $Mo_6Se_8/M_yMo_6Se_8$ pour le lixiviat Ni/Cd; vitesse de balayage= 10 mV/min

II.1.2 Etude de transfert

Le conditionnement initial a été pratiqué à $M_{0,5}Mo_6X_8$ directement dans l'électrolyte industriel, soit $(Cd_xNi_y)_{0,5}Mo_6X_8$. L'étape de transfert électrochimique sélectif d'un des cations dans le mélange par le suivi des quantités des cations transférées en fonction de la densité de courant appliquée et le temps de transfert (Figure 88) montrent une insertion commune des cations nickel et cadmium pour une JET Mo_6S_8 aux deux densités de courant imposées. Le taux de sélectivité obtenu est d'environ 65%. Ce transfert est conforme aux caractéristiques de sélectivité faible

obtenues pour le mélange Cd/Ni 50-50 à 0,1M d'origine synthétique qui donnait un taux de sélectivité de 60 à 70% sur le cadmium. De plus le transfert des ions fer et cobalt de faible teneur dans la solution source se manifeste en transfert notamment à basse densité de courant.

Il faut remarquer les performances en sélectivité (100%) de transfert du cadmium pour la JET Mo_6Se_8 déjà constatée sur les solutions synthétiques.

Les graphes de la Figure 88 montrent des évolutions de quantité transférée en cadmium et en nickel qui n'apparaissent pas régulière ceci peut s'expliquer par la présence de la réaction du proton mais aussi la présence d'autres cations intercalables. De plus le conditionnement initial effectué au stade $Cd_1Mo_6S_8$ n'est peut être pas la stœchiométrie optimale.

Les résultats pour le déchet réel sont conformes à ceux obtenus pour le mélange synthétique Cd/Ni, seule l'évolution des quantités transférées est différente (non linéaire).

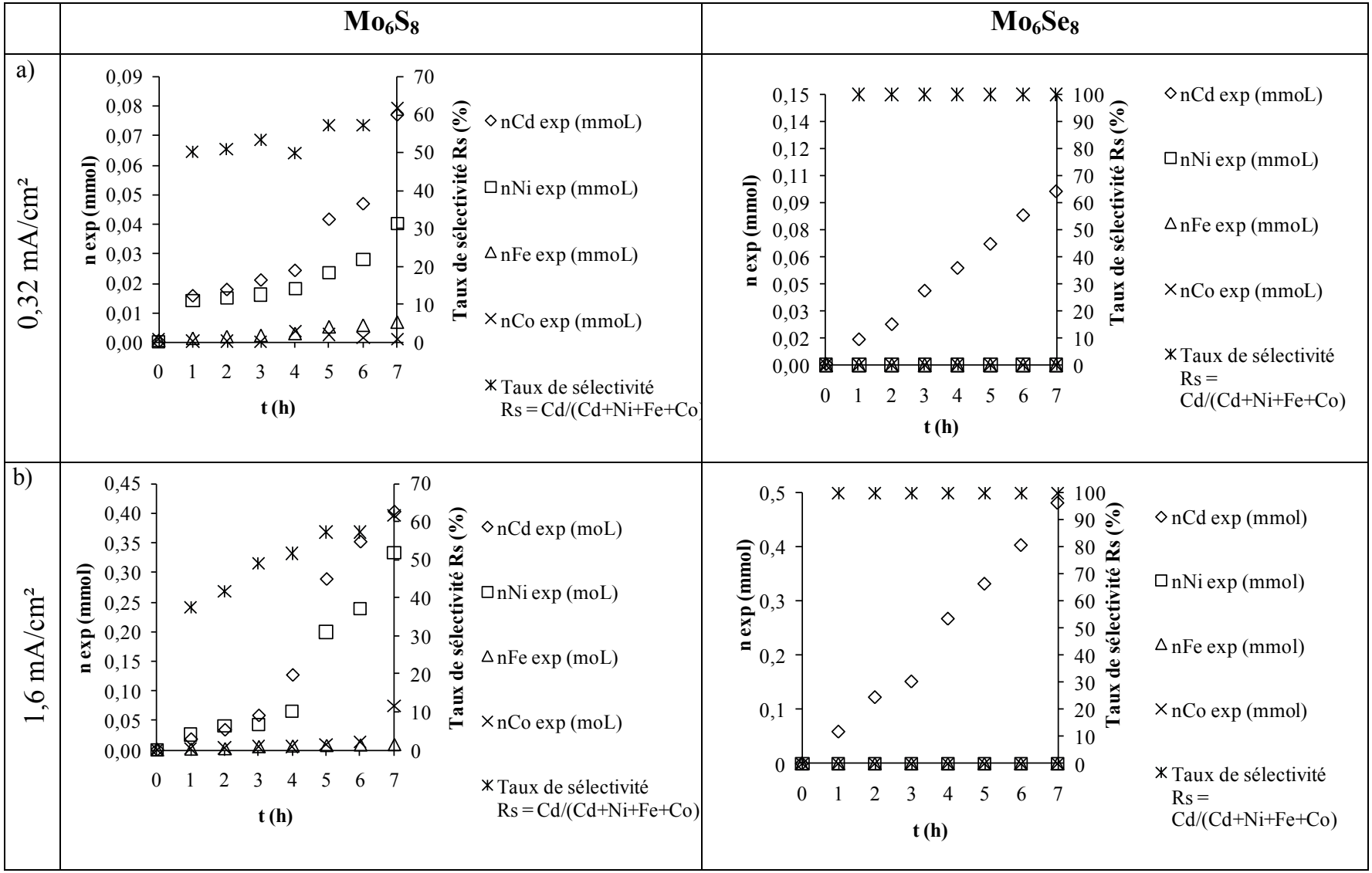


Figure 88 : Suivi des quantités des cations présents dans le mélange en fonction de la densité de courant avec les matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

II.2 Mélange de lixiviats d'accumulateurs Li-ions

Le déchet réel est obtenu par la lixiviation acide des matériaux des électrodes contenus dans les batteries. Le déchet Li-ions (Tableau 19) est composé majoritairement de cobalt issu du matériau de l'électrode positive mais quelques traces de fer, nickel, chrome, cuivre et manganèse sont présents. Le pH mesuré est de 1,05.

Lixiviats d'Accumulateurs Li-ions

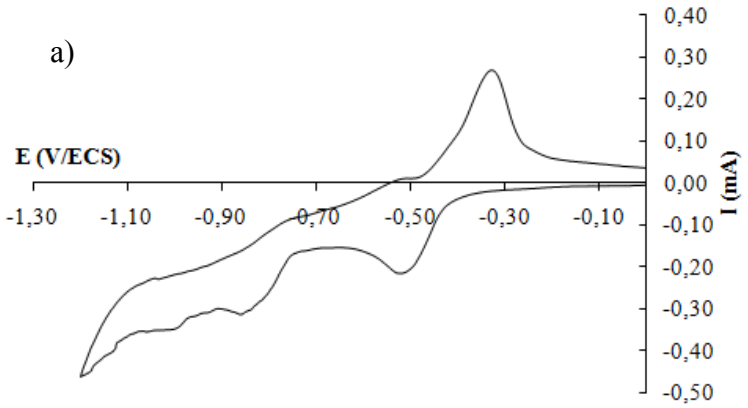
Eléments	Concentration (mol/L)
Li	**0,36**
Co	**0,20**
Fe	0,041
Ni	0,0056
Cr	0,0004
Cu	0,0002
Mn	0,00007

Tableau 19 : Composition du déchet réel

II.2.1 Etude analytique

La Figure 89 représente le voltampérogramme réalisé pour le mélange de lixiviats d'accumulateurs Li-ions en Mo_6S_8, on observe que les signaux correspondent uniquement à l'insertion et à la désinsertion du cobalt. Ces derniers sont bien définis (Figure 89 a) et sont équivalents à ceux obtenus pour le cobalt seul alors qu'aucun signal n'est visible pour le fer et le nickel compte tenu de leur faible teneur. Les tentatives d'intercalation et de désintercalation des ions Co^{2+}, Ni^{2+} et Fe^{2+} (Figure 89 b) présents dans le déchet restent négatives pour une JET Mo_6Se_8.

Mo_6S_8



Mo_6Se_8

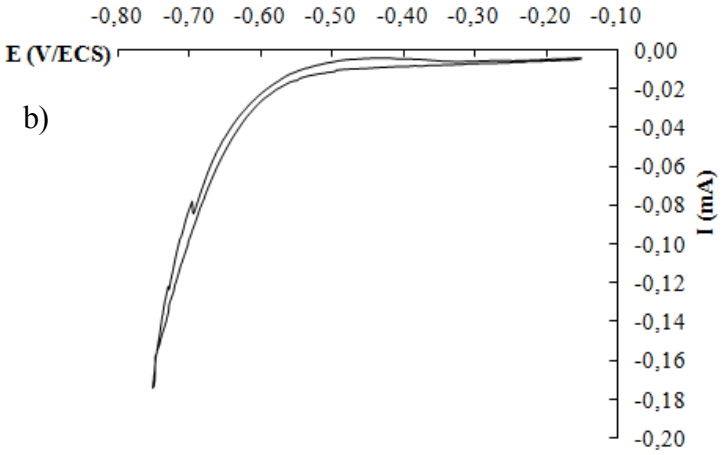


Figure 89 : Voltampérogrammes des systèmes a) M^{n+}, $Mo_6S_8/M_yMo_6S_8$; b) M^{n+}, $Mo_6Se_8/M_yMo_6Se_8$ pour le lixiviat Li-ions; vitesse de balayage= 10 mV/min

II.2.2 Transfert sur une JET Mo_6S_8

L'élément cationique majeur dans l'électrolyte source étant l'ion Co^{2+}, le conditionnement a été pratiqué dans l'électrolyte industriel au taux de $Co_{0,5}Mo_6S_8$.

Le phénomène d'intercalation du cobalt constaté pour la phase sulfurée est aussi abordé par une étude de transfert en double compartiments. Les résultats du suivi des quantités de Co^{2+}, Fe^{2+} et Ni^{2+} transférées est représenté dans la Figure 90. Le bilan établi un transfert sélectif du cobalt avec un transfert faible du fer et quasi nul pour le nickel. On constate que le transfert ne se met pas en place instantanément représenté par une évolution non régulière. Le taux de transfert R_s à

partir des quantités de cobalt, fer et nickel transférées atteint des valeurs proches de 100% pour les densités de courant appliquées 0,32 et 1,6 mA/cm², avec une valeur plus stable à faible densité de courant. Il faut remarquer cependant que la solution source avait une teneur cationique ($Co^{2+}/\Sigma M^{n+}$) de 96% en Co^{2+}. Le transfert du cobalt est donc performant sur ce type de lixiviation. Il n'a pas été envisagé le comportement du lithium. En effet pour un travail en milieu aqueux l'ion Li^+ n'est pas intercalable. Néanmoins le transfert de cet ion serait à envisager compte tenu du problème posé par sa récupération et son intérêt économique.

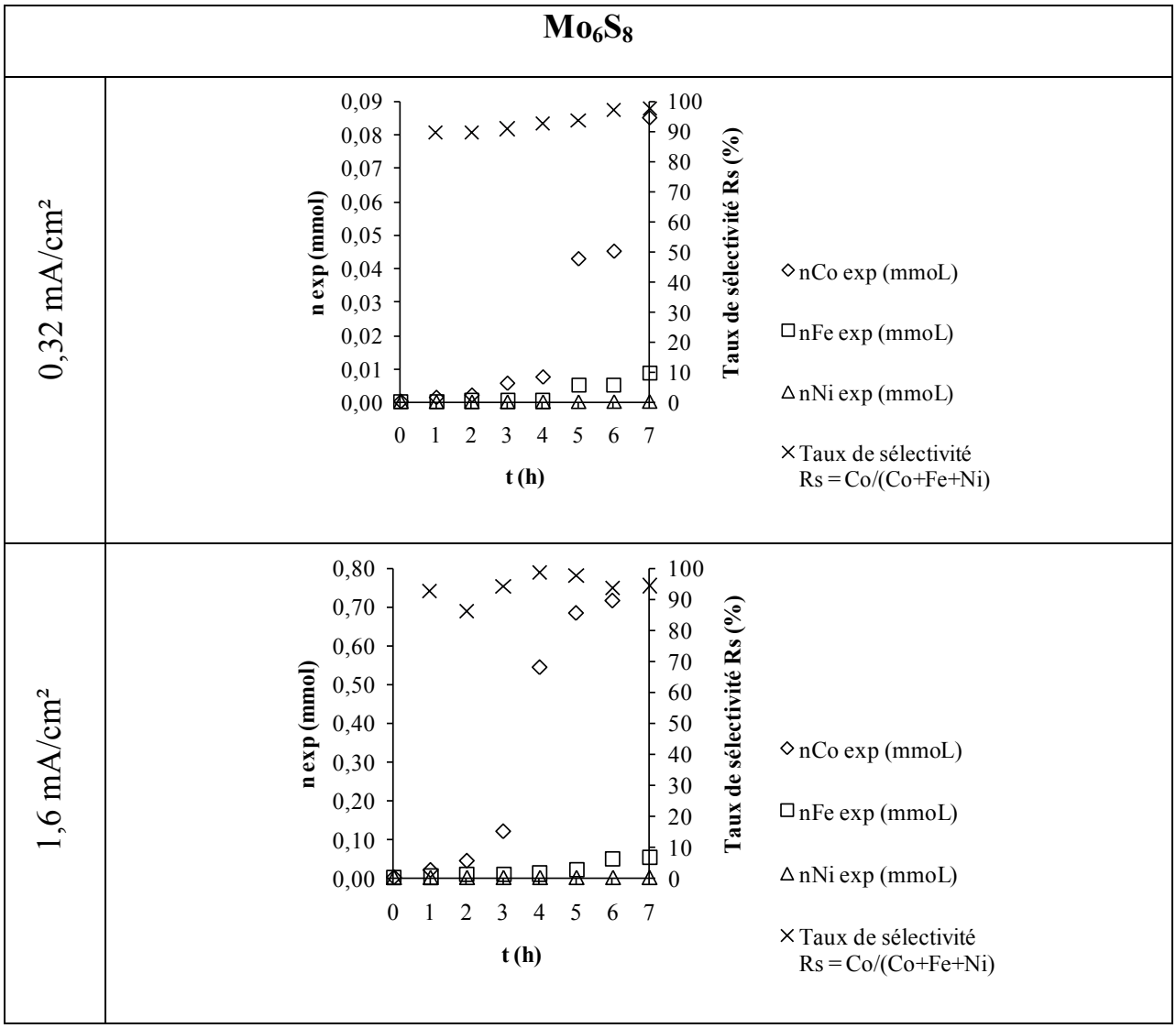


Figure 90 : Suivi des quantités des cations présents dans le mélange en fonction de la densité de courant avec la matrices Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

II.3 Mélange NiMH de lixiviats d'accumulateurs

La composition exacte du mélange Ni-métal-hydrure NiMH de lixiviats d'accumulateurs est donnée dans le Tableau 20. Le déchet réel contient majoritairement du nickel mais également du cobalt, du fer et du cadmium en faible teneur. Nous notons également la présence sous forme de trace de manganèse et de zinc.

Lixiviats d'Accumulateurs NiMH

Eléments	Concentration (mol/L)
Ni	**0,79**
Fe	**0,137**
Co	**0,113**
Mn	0,051
Zn	0,028
Cd	0,0064

Tableau 20 : Composition du déchet réel

II.3.1 Etude analytique

Le voltampérogramme réalisé pour le mélange NiMH en Mo_6S_8 ne présente pas des signaux explicitement attribuables à l'intercalation soit du nickel, cobalt ou encore le fer (Figure 91 a). Cependant un signal anodique étalé se développe témoignant d'un processus d'intercalation réversible (entre -0,400 et -0,300 V/ECS). Cette analyse du comportement électrochimique du mélange peut laisser supposer une intercalation préférentielle du nickel ainsi qu'un transfert sélectif dans la mesure où ce cation prédomine dans la solution source. Concernant la phase Mo_6Se_8 (Figure 91 b), nous n'avons obtenu aucun signal électrochimique correspondant à

l'intercalation et la désintercalation d'un des cations. Ceci est logique dans la mesure où les ions Ni^{2+} majoritaire Co^{2+} et Fe^{2+} à faible concentration ne sont pas transférables avec cette matrice.

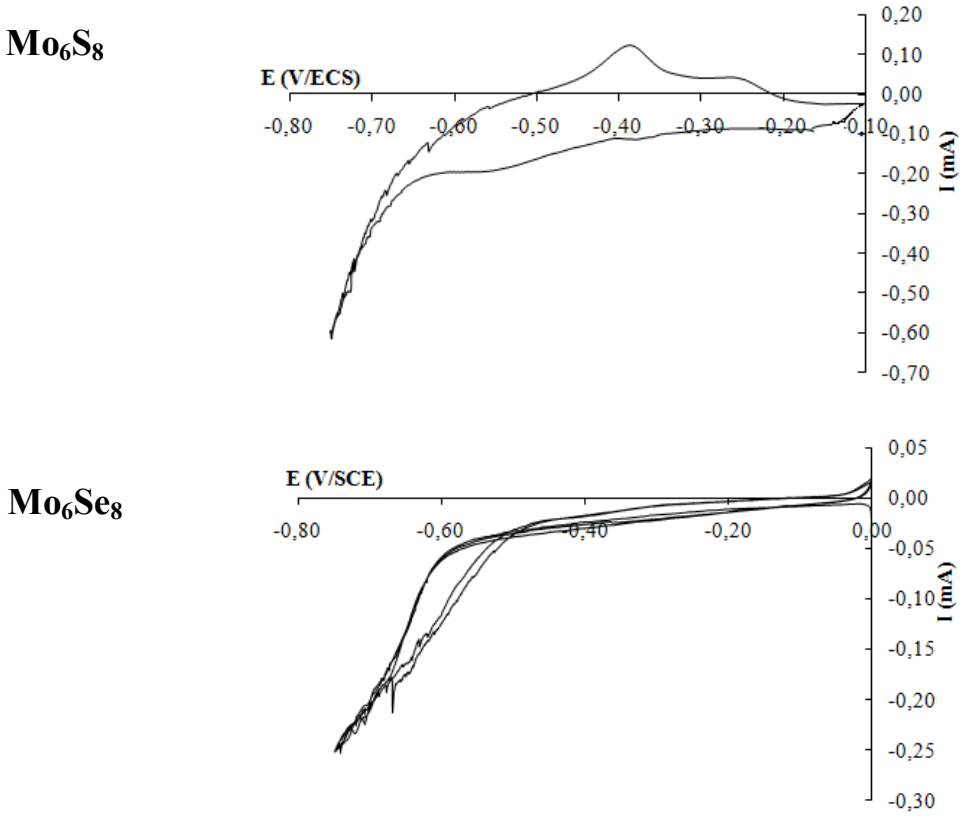


Figure 91 : Voltampérogrammes des systèmes a) M^{n+}, $Mo_6S_8/M_yMo_6S_8$; b) M^{n+}, $Mo_6Se_8/M_yMo_6Se_8$ pour le lixiviat NiMH; vitesse de balayage= 10 mV/min

II.3.2 Transfert du mélange NiMH

Le conditionnement a été effectué sur la stœchiométrie initiale de $Ni_{0,5}Mo_6S_8$. La Figure 92 donne les résultats du suivi des quantités de cations transférées au cours du temps pour différentes densités de courant. Le transfert sélectif du nickel est réalisé avec un accompagnement faible mais significatif du fer et du cobalt. Le taux de transfert R_s du cation Ni^{2+} à partir des quantités de Ni, Fe, Co, Mn, Zn et Cd transférées à un instant donné atteint des valeurs proches de 80% sur la durée de l'opération aussi bien à faible et forte densité de courant. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par l'étude des solutions de mélange synthétique qui a montré le co-transfert de ces ions (Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}) dans le mélange. Le transfert du fer et

du cobalt est ainsi vérifié mais ces quantités transférées restent faibles par rapport à ceux du nickel. Les graphes de la Figure 92 montrent des évolutions de quantité transférée en nickel qui n'apparaissent pas régulière ceci peut s'expliquer par la présence de la réaction du proton mais aussi la présence d'autres cations intercalables. De plus le conditionnement initial effectué au stade $Ni_{0,5}Mo_6S_8$ n'est peut être pas la stœchiométrie optimale.

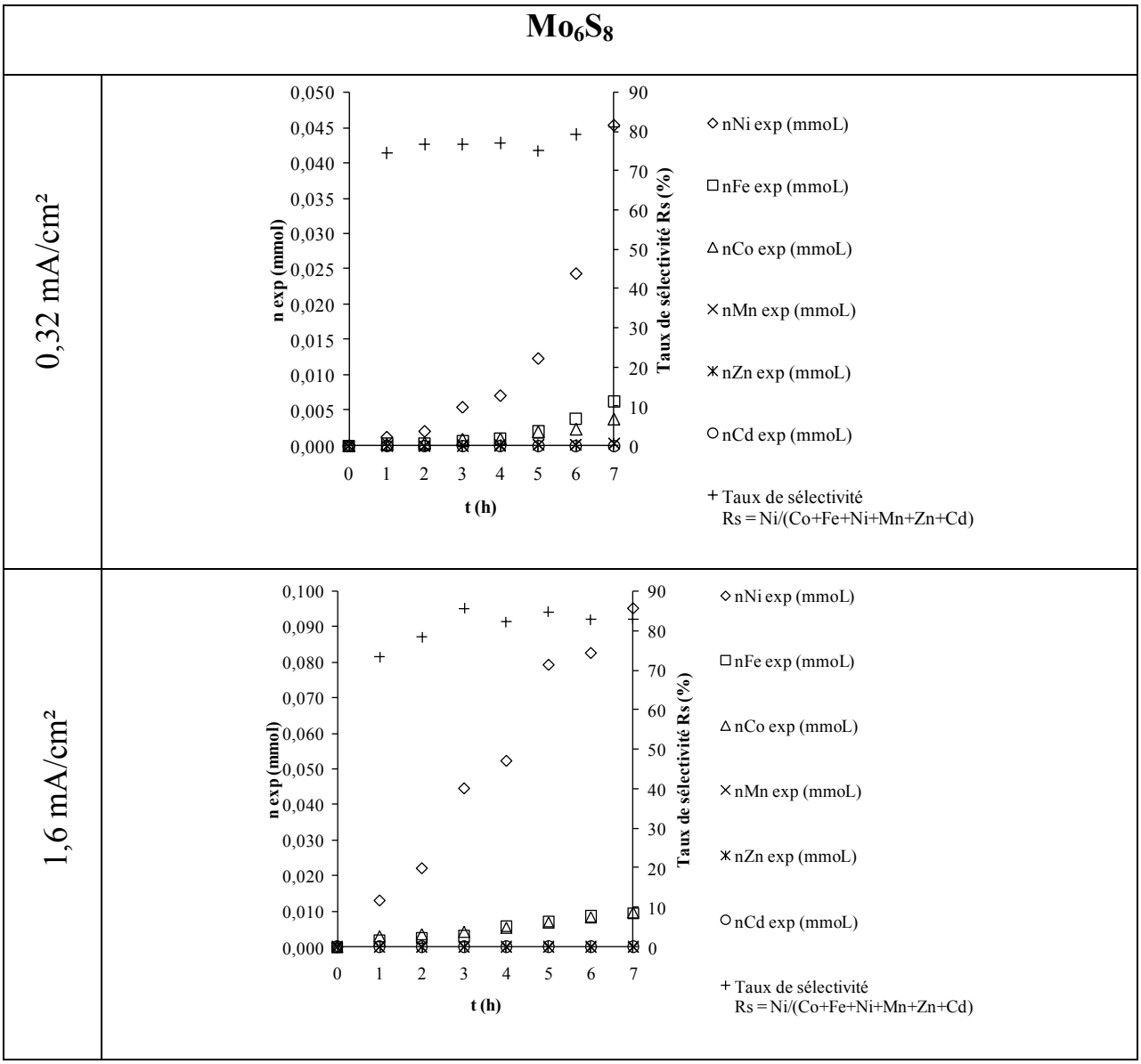


Figure 92 : Suivi des quantités des cations présents dans le mélange en fonction de la densité de courant avec la matrices Mo_6S_8 a) 0,32 mA/cm², b) 1,6 mA/cm²

III. Conclusion générale

Appliqué aux différents cations reconnus comme intercalables, le processus de transfert d'ions métalliques par voie galvanique est confirmé. Il exploite le fonctionnement des systèmes électrochimiques réversibles intercalation-désintercalation dans les phases de Chevrel sulfurés et séléniées. En profitant des caractéristiques de chacune des jonctions électrochimiques de transfert (JET), il est possible de réaliser des extractions sélectives par simple passage du courant électrique. Ce résultat a non seulement été obtenu à partir de mélanges synthétiques préparés au laboratoire mais aussi sur des lixiviats de broyats de piles et accumulateurs initialement non destiné à cette étude. Les séparations remarquables sont obtenues dans le cas des mélanges **Co**/Ni, **Zn**/Mn avec Mo_6S_8, **Cd**/Zn, **Cd**/Co, **Zn**/Ni avec Mo_6Se_8. Ces extractions sélectives par un processus électrolytique peuvent s'ouvrir à de nombreuses voies d'application dans la gestion d'effluents et lixiviats industriels.

Un point reste sujet à discussion, celui de la vitesse de transfert qui apparait dans nos conditions d'études actuelles c'est-à-dire sur disques épais de 2 à 4 mm, relativement peu performante pour un transfert de technologie vers l'industrie dans ces conditions.

Une optimisation de cette performance est à développer. Elle doit s'appuyer sur une meilleure connaissance du moteur du transfert des ions. Cette recherche passe par une étude plus fondamentale du processus susceptible afin d'orienter les tentatives d'optimisation à travers une modélisation du transport et un accès à la mobilité des ions par la mesure des coefficients de diffusion « apparents » des cations dans les structures composites polycristallines constituant les JET. Cet aspect fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 5

Mesure des coefficients de diffusion des différents cations dans la structure Mo_6S_8

1ère Partie : Etude de la diffusion des cations dans la matrice phase de Chevrel

I. Présentation

Malgré le caractère polycristallin de la jonction Mo_6X_8 (Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8), les rendements faradiques de transfert pour les cations étudiés sont proches de 100% pour des densités de courant compris entre 0,32 et 1,6 mA/cm². Les vitesses de transfert sont donc de l'ordre de 5.10^{-6} mol/h/cm² pour des pastilles d'épaisseur comprises entre 2 et 5 mm. Ces vitesses sont directement liées à l'épaisseur x de la jonction à traverser, à la mobilité du cation dans le réseau hôte et donc a priori dépendantes du coefficient de diffusion dans l'échantillon compacté.

Les coefficients de diffusion des cations mobiles dans ce type de conditionnement des chalcogénures de molybdène ne sont pas connus. Il est donc important de mesurer ce paramètre qui peut être dépendant de la nature du cation, de la nature chimique de la matrice mais aussi de ses caractéristiques physiques (la compacité et la taille des grains). Ce point induit un coefficient de diffusion apparent ou conditionnel dépendant du type d'élaboration des jonctions.

C'est pour cette raison que les coefficients de diffusion ont été mesurés sur les différents types de matrice. Différentes techniques ont été retenues :

- Chronoampérométrie
- Chronopotentiométrie
- Spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) à trois électrodes
- SIE dans un montage particulier à quatre électrodes
- SIE sur ultra microélectrode à cavité (MEC)

Le travail d'abord mené sur le cas du cobalt a été étendu aux autres cations de l'étude générale.

II. Méthodes et Techniques appliquées à la détermination du coefficient de diffusion D du cobalt

La présentation des différents protocoles mis en œuvre est réalisée à partir des expérimentations menées sur l'ion cobalt pris ici encore comme cation de référence. Le choix des paramètres électrochimiques expérimentaux s'appuie toujours sur le voltampérogramme d'étude du système Co^{2+}, $Mo_6S_8/CoMo_6S_8$ déjà présenté Figure 43 a) chapitre 3. Cette étude analytique montre qu'au potentiel de -0,500 V/ECS l'intercalation mène à la stœchiométrie maximale de $Co_1Mo_6S_8$, condition qui sera choisie dans les différentes méthodes étudiées.

Les échantillons sont ceux servant de jonction, c'est à dire des disques compacts de 25 mm de diamètre et de 2 à 5 mm d'épaisseur. La synthèse de ces disques de $Cu_3Mo_6S_8$ ou Mo_6Se_8 a été réalisée selon le protocole décrit dans le chapitre 3. On notera les échantillons Mo_6S_8 PF pour les synthèses avec pressage à froid suivi de traitement thermique avant désintercalation électrochimique du cuivre et Mo_6S_8 HP pour les synthèses Hot pressing. Les caractéristiques de ces échantillons sont rassemblées dans le Tableau 21.

Echantillons	Caractéristiques
Mo_6S_8 PF	- e = 4,4 mm, S = 4,90 cm² - Taille des grains: 475 nm - Compacité: 50%
Mo_6S_8 HP	- e = 4,4 mm, S = 4,90 cm² - Taille des grains: 430 nm - Compacité: 98%

Tableau 21 : Caractéristiques des échantillons étudiés

Chaque échantillon a été engagé dans de nombreuses opérations d'intercalation-désintercalation. Les contrôles ont été effectués par analyse DRX et fluorescence X. Ils permettent de vérifier l'intercalation des divers cations et les stœchiométries qui en résultent.

Les électrolytes d'étude sont des solutions de sulfate de cation à la concentration 0,1M en milieu H_2SO_4 0,1M. Dans ces conditions de concentration élevée en cation de la solution source, le

transport de matière en solution ne sera pas le phénomène limitatif du transfert de l'ion métallique à travers la structure hôte polycristalline.

II.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste expérimentalement à relever l'évolution du courant en fonction du temps lorsque la matrice à étudier est soumise à un potentiel constant pour obtenir l'intercalation maximale ($Co_1Mo_6S_8$). Cette technique a déjà été utilisé dans les travaux de Levi et al [100,119].

La variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure a lieu selon l'équation de Cottrell [120]:

$$I = \frac{n.F.A.D^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Avec n : nombre d'électrons échangés, D : coefficient de diffusion cm^2/s, F : constante de Faraday 96500 C/mol, A : surface de l'électrode cm^2, C : concentration $mol.cm^{-3}$.

Dans le cas d'un système contrôlé par la diffusion, la variation de $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire, et la droite passe à l'origine. C'est à partir de la pente de cette droite que le coefficient de diffusion D peut être calculé [121].

Les courbes chronoampérométriques i = f(t), tracées à un potentiel de -0,500 V/ECS, ont été réalisés pour chaque échantillon :

- Mo_6S_8 PF
- Mo_6S_8 HP

L'objectif de cette étude est d'accéder aux coefficients de diffusion intrinsèques de chaque jonction. En confrontant les valeurs, il est alors possible de voir si ces coefficients sont conditionnés par les compacités qui en découlent.

La Figure 93 donne les relevés i = f(t) (Figure 93 : a et c) pour chacune des pastilles représentatives des modes d'élaboration. Si les relevés des chronoampérogrammes ont même allure il faut remarquer que pour l'échantillon HP l'intensité évolue selon une exponentielle bien définie avec des courants inférieurs à 1 mA/cm^2 pour les temps supérieurs à 3 heures alors que pour l'échantillon PF, à grande porosité, l'évolution du courant est plus lente.

L'exploitation des courbes i = f(t) conduisent aux tracés i = f($t^{-1/2}$) (Figure 93 : b et d). Cette représentation peut être divisée en trois parties désigne a b c (Figure 93 b) pour l'échantillon HP et a' b' c' pour l'échantillon PF (Figure 93 d). La lecture de ces graphes en fonction du temps doit commencer par les zones a et a' qui représente le début des manipulations et durent de l'ordre de 60-80 s et correspond à la mise en équilibre de l'interface avec le début de l'occupation des sites interfaciaux. En appliquant l'équation de Cottrell à ce domaine, on peut exprimer des valeurs de coefficient de diffusion, $3{,}18.10^{-10}$ cm²/s pour la pastille HP et $3{,}03.10^{-13}$ cm²/s pour celle PF. Il a noté que ce domaine correspond à une limitation due aux phénomènes cinétiques. Les périodes b et b', de l'ordre de 5 min pour l'échantillon HP et jusqu'à 40 min pour la pastille PF correspondent à l'intercalation dans l'épaisseur de la matrice en régime de diffusion infinie. L'exploitation quantitative donne $3{,}36.10^{-9}$ cm²/s pour D_{Co2+} dans HP et une valeur nettement plus faible de $3{,}05.10^{-12}$ cm²/s pour l'échantillon PF.

Pour les temps plus long les parties c et c' donnent respectivement $3{,}63.10^{-13}$ cm²/s pour HP et $2{,}95.10^{-11}$ cm²/s pour PF. Il est difficile d'avancer une explication de ces nouvelles valeurs pour les temps longs. Il est certain que la saturation des sites réalisée à l'interface se propage dans la masse de la matrice et dans ce cas le phénomène diffusionel à l'interface n'est certainement plus celui d'une diffusion en espace infini (cas d'une électrode bloquante : diffusion finie). Le Tableau 22 rassemble les différentes valeurs obtenues :

Coefficient de diffusion D (cm²/s)			
Zones	**HP**	*Zones*	**PF**
a	$3{,}18.10^{-10}$	*a'*	$3{,}03.10^{-13}$
b	$3{,}36.10^{-9}$	*b'*	$3{,}05.10^{-12}$
c	$3{,}63.10^{-13}$	*c'*	$2{,}95.10^{-11}$

Tableau 22 : Coefficients de diffusion D du cobalt obtenus pour chaque échantillon HP et PF.

Si on admet que les mesures de coefficient de diffusion de la période b et b' correspondent à des réponses logiques de cette technique. On peut remarquer la forte différence de résultats entre l'échantillon HP de très forte compacité et l'échantillon PF à compacité réduite de 50% donc très peu favorable à une mobilité parfaite des ions cobalt.

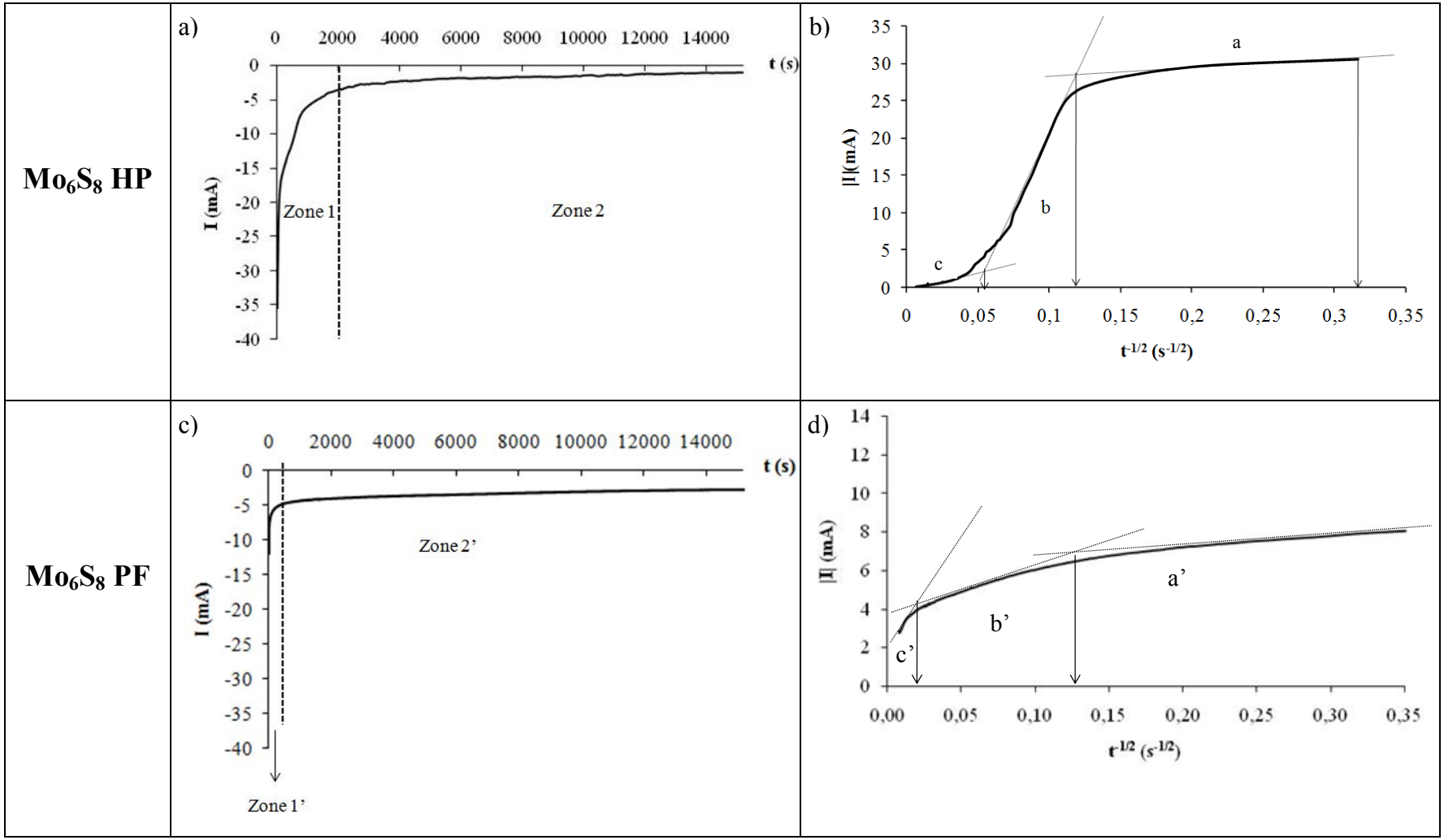


Figure 93 : a) et c) Courbes chroampérométriques typique obtenus pour l'intercalation du cobalt dans Mo_6S_8 HP et Mo_6S_8 PF.

b) et d) Evolution $|I| = f(t^{-1/2})$ réalisé par l'exploitation des données chronoampérométriques

II.2 Chronopotentiométrie

La technique de titration galvanostatique intermittente GITT a été décrite par W. Weppner et R.A Huggins [122,123] pour mesurer le coefficient de diffusion D des ions dans la phase à insertion. La méthode consiste, dans un montage identique à la chronoampérométrie à trois électrodes, à imposer un courant constant i et à suivre réciproquement le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Nous obtenons ainsi le tracé E = f (t) [120,121], dont l'exploitation permet d'évaluer les paramètres diffusionels des cations dans la matrice d'accueil.

Nous nous intéressons au cas particulier où l'électrode de travail (pastille Mo_6S_8) est considérée comme un milieu semi-infini, c'est-à-dire respectant $D.t/ L^2 << 1$ avec D : le coefficient de diffusion, t : le temps et L : l'épaisseur. Dans ce cas, l'étude de la variation du potentiel en fonction du temps en régime de diffusion semi-infini permettant d'accéder au coefficient de diffusion est établie selon l'équation de Sand [120,123] qui relie le potentiel et le coefficient de diffusion :

$$|E| = \frac{2V_M}{n.F.S.\pi^{1/2}.D^{1/2}}.I.\frac{dE}{dy}.t^{1/2}$$

avec n : nombre d'électrons échangés, D : coefficient de diffusion cm²/s, F : constante de Faraday 96500 C/mol, S : surface de l'électrode cm², V_M : volume molaire du composé $M_yMo_6X_8$ considéré constant lors de l'intercalation de dy, y : la stœchiométrie en M, dE/dy : variation de la stœchiométrie de l'espèce M à l'interface électrode - électrolyte lors de l'application d'un potentiel. L'accès à dE/dy est expliqué de manière plus détaillée dans la partie spectroscopie d'impédance. En relation avec les développements effectués précédemment pour l'étude du transfert électrochimique des ions, nous avons choisi sur les pastilles de 25 mm de diamètre d'imposer deux courants 0,32 mA/cm² et 1,6 mA/cm² correspondant aux deux valeurs extrêmes de densités de courant testées. Les courbes chronopotentiométriques expérimentales obtenues ont sensiblement la même allure pour les deux échantillons étudiés à différentes densités de courant (Figure 94 et Figure 95). Dans les premiers temps, une chute brutale du potentiel est observée. Ceci correspond à la mise en fonctionnement du système redox d'intercalation Co^{2+}, $Mo_6S_8/Co_1Mo_6S_8$. Il y a évolution progressive du potentiel dans la zone d'intercalation. Pour des temps d'intercalation galvanostatique prolongé (7200 à 21600 s), l'évolution du potentiel

s'attenue pour se fixer vers -0,500 V/ECS. A partir de cette valeur stable de E, l'intercalation a été poursuivie pour conduire à la stœchiométrie maximale de $Co_1Mo_6S_8$ valeur qui a été contrôlée par analyse en fluorescence X.

A partir des résultats chronopotentiométriques (Figure 94 : b et d) et de l'équation de Sand, nous réalisons le tracé des courbes $|E| = f(t^{1/2})$ pour l'échantillon Mo_6S_8 HP aux deux densités de courant qui peut être divisé en 3 parties :

- dans la zone d), le potentiel en valeur absolue croît de manière rapide jusqu'à $t \approx 400$ s. Cette croissance du potentiel reflète la mise en place de la réaction électrochimique.
- dans la deuxième zone e), une augmentation progressive du potentiel est observée au fur à mesure du temps ceci correspond à une occupation des sites par les cations (de 625 à 22000 s).
- quant à la troisième partie f), on note la présence d'un potentiel constant avec l'apparition d'un palier qui marque la saturation complète des sites d'accueil de cations dans la structure Mo_6S_8.

A l'aide de ces observations et des pentes déterminées sur ces graphes, nous pouvons accéder aux valeurs des coefficients de diffusion D dans les trois zones délimitées. Dans un premier temps, nous obtenons un coefficient de diffusion de l'ordre de $5{,}12.10^{-10}$ cm²/s pour une densité de courant de 0,32 mA/cm² et de $3{,}70.10^{-10}$ cm²/s pour une densité de courant de 1,63 mA/cm². Ensuite, on note que l'évolution du flux est rapide avec un coefficient de diffusion élevée $D_{Co2+/Mo6S8\ HP} = 1{,}42.10^{-9}$ cm²/s pour une densité de courant de 0,32 mA/cm² et de $7{,}02.10^{-9}$ cm²/s pour une densité de courant de 1,63 mA/cm². La dernière partie témoigne d'une mobilité des cations très faible dans la structure avec un coefficient de diffusion de $7{,}15.10^{-11}$ cm²/s pour une densité de courant de 0,32 mA/cm² et de $3{,}98.10^{-11}$ cm²/s pour une densité de courant de 1,63 mA/cm², qui confirme une mobilité très réduite du cation due probablement à la saturation des sites par le cation cobalt.

Coefficient de diffusion D (cm²/s) pour HP			
Zones	**0,32 mA/cm²**	*Zones*	**1,6 mA/cm²**
d	$5{,}12.10^{-10}$	*d'*	$3{,}70.10^{-10}$
e	$1{,}42.10^{-9}$	*e'*	$7{,}02.10^{-9}$
f	$7{,}15.10^{-11}$	*f'*	$3{,}98.10^{-11}$

Tableau 23 : Coefficients de diffusion D du cobalt obtenus pour Mo_6S_8 HP à différentes densités

De la même manière que pour l'échantillon Mo_6S_8 HP, nous examinons les résultats des courbes $|E| = f(t^{1/2})$ obtenus pour Mo_6S_8 PF (Figure 95 : f et h). Nous observons que l'intercalation des cations dans cette échantillon est plus lente que dans Mo_6S_8 HP ceci est montré par l'absence palier qui marque la saturation des sites en cation pour les deux densités de courant donc des temps d'intercalation plus longs dans ce type de matrice. A faible densité de courant, on note la présence de deux zones g) et h) où la détermination du coefficient de diffusion a été réalisée :

- zone g : $D_{Co2+/Mo6S8\ PF} = 2{,}83.10^{-9}$ cm²/s
- zone h: $D_{Co2+/Mo6S8\ PF} = 1{,}72.10^{-10}$ cm²/s

Malgré un temps d'intercalation plus important, nous obtenons des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur que dans Mo_6S_8 HP.

A une densité de courant élevée, nous constatons une évolution du potentiel en fonction du temps qui se manifeste en trois parties. A partir de l'équation de Sand, le coefficient de diffusion D est ainsi calculé dans les trois zones :

- zone g' : $D_{Co2+/Mo6S8\ PF} = 1{,}78.10^{-10}$ cm²/s
- zone h': $D_{Co2+/Mo6S8\ PF} = 7{,}02.10^{-9}$ cm²/s
- zone i': $D_{Co2+/Mo6S8\ PF} = 3{,}94.10^{-11}$ cm²/s

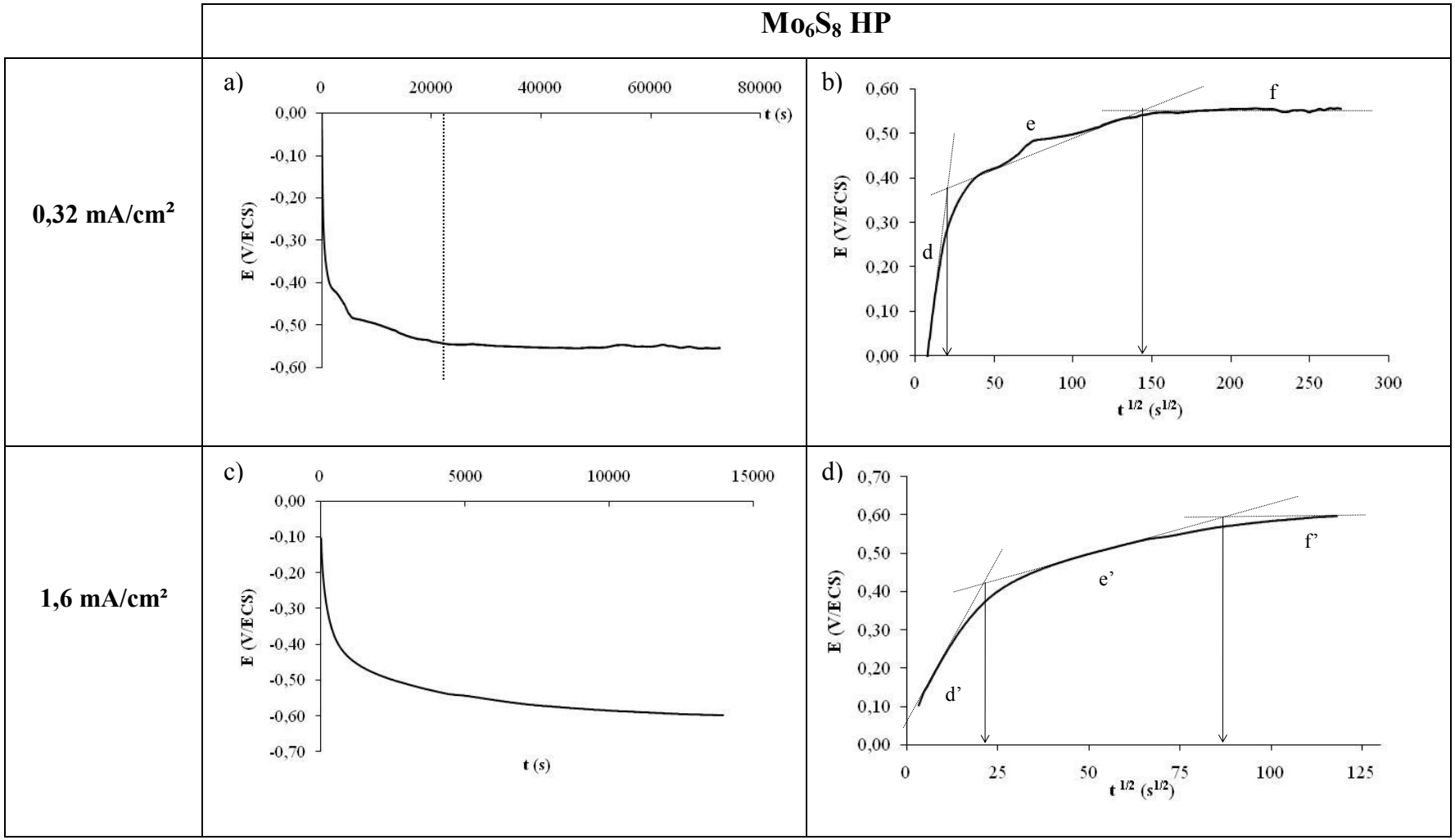


Figure 94 : a) et c) Courbes chronopotentiométriques typique obtenus pour l'intercalation du cobalt dans Mo_6S_8 HP à différentes densités de courant.

b) et d) Evolution $|E| = f(t^{1/2})$ réalisé par l'exploitation des données chronopotentiométriques

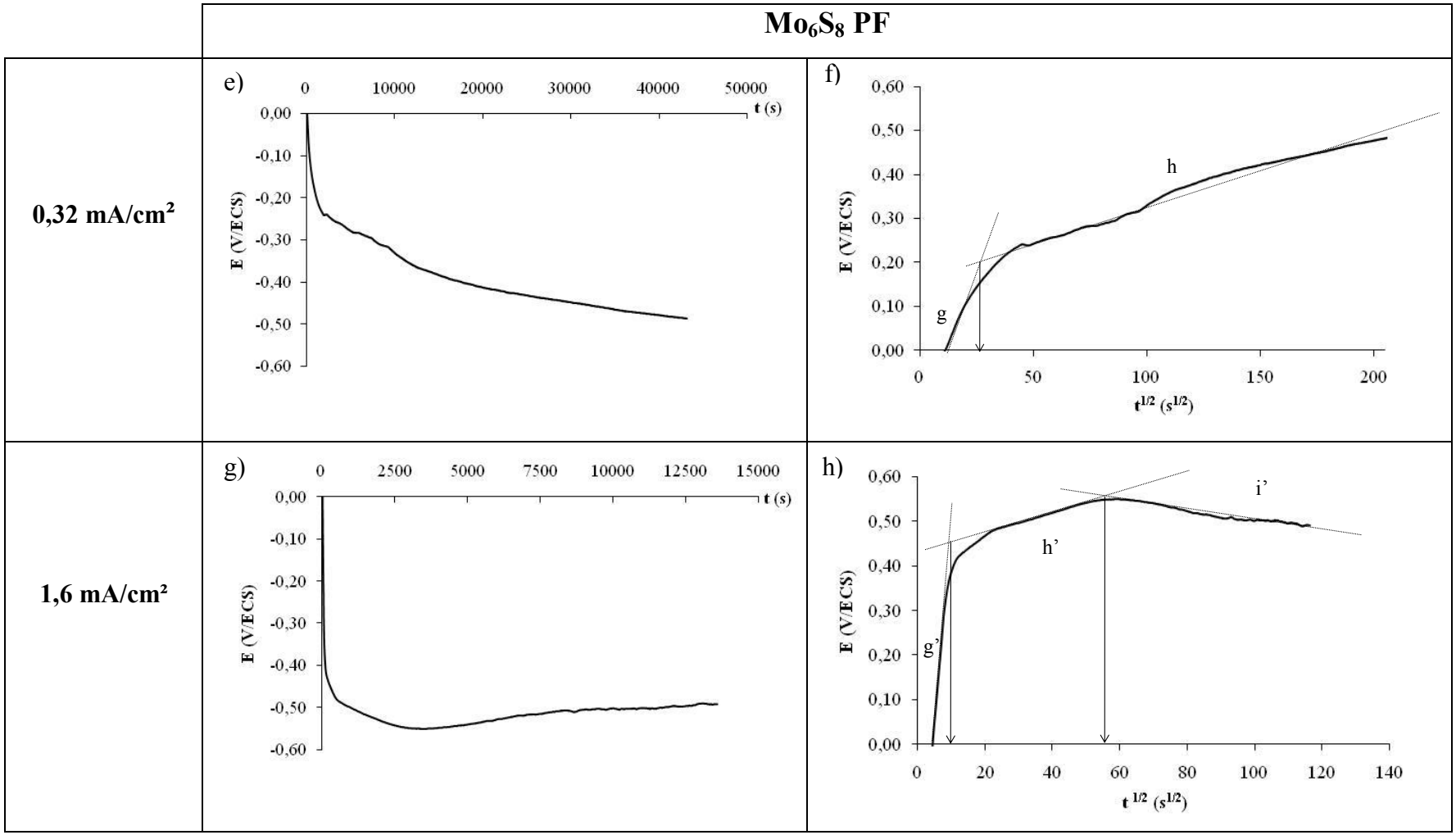


Figure 95 : e) et g) Courbes chronopotentiométriques typique obtenus pour l'intercalation du cobalt dans Mo_6S_8 PF à différentes densités de courant.

f) et h) Evolution $|E| = f(t^{1/2})$ réalisé par l'exploitation des données chronopotentiométriques

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de compléter les évaluations des coefficients de diffusion D, nous avons réalisé une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique SIE selon trois montages :

- le montage à trois électrodes classique
- le montage à microélectrode à cavité MEC
- un montage à quatre électrodes qui se rapproche dans sa technologie du montage adapté pour le transfert des ions.

II.3.1 Définition et principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (paramètre cinétique). Son principe consiste à surimposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La force de cette technique par rapport aux précédentes (chronoampérométrie et chronopotentiométrie), est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences (transfert de charge), lorsque la fréquence appliquée diminue apparaît la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de diffusion et de transport.

Généralement, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2.\pi.f$ (en $rad.s^{-1}$) avec f : la fréquence en Hz. Ainsi le signal d'excitation exprimé en fonction du temps se traduit de la manière suivante :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Dans le cas d'un système électrochimique, pour une faible amplitude du potentiel, il en résulte alors un courant sinusoïde ΔI de même pulsation ω, superposé au courant stationnaire I tel que :

$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi)$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'impédance est donc définie de la manière suivante : $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$, c'est alors une fonction de la fréquence appliquée au système électrochimique.

Dans le plan complexe, l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module |Z| et l'angle de déphasage Φ. On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z = Z_{\text{réelle}} + j\, Z_{\text{imaginaire}}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

II.3.2 Interprétation des spectres SIE

II.3.2.1 Utilisation de schéma électrique équivalents

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE).

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associé aux propriétés physiques du système
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Dans notre cas, le modèle réactionnel est le circuit équivalent de Randles (Figure 96) car il tient compte de la diffusion des cations dans le processus électrochimique à basse fréquence. La réponse ainsi obtenue en fréquence du circuit est gouvernée par l'importance de l'impédance de la boucle capacitive (à haute fréquence), définie par la capacité de double couche et la résistance de transfert de charge, par rapport à l'impédance de Warburg (à basse fréquence).

Les paramètres du modèle de Randles ont l'interprétation physique suivante:

- la résistance de l'électrolyte R_e :

La résistance de l'électrolyte R_e correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Etant dans un milieu solution ionique, la résistance R_e dépend de la concentration ionique, du type d'ions et de la température mais aussi de la géométrie et de la surface effective de l'électrode de travail.

- la résistance de transfert de charge R_{TC} :

La résistance de transfert de charge R_{TC} quant à elle traduit le transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte lors du processus électrochimique.

- la capacité de double couche de l'interface électrode - électrolyte C_{DL} :

La capacité de double couche réprésente la double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte lors de l'application d'un potentiel. La capacité d'impédance correspond à :

$$Z = \frac{j}{C_{DL}\omega}$$

De manière générale, le système a un comportement non idéal qui nécesite l'introduction d'un élément à phase constante CPE. C'est par cet élément (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α (constante empirique strictement inférieur à 1). Un tel élément est décrit par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{DL}}(j\omega)^{-\alpha}$$

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan [124]. Dans le cas d'une interface métal/électrolyte, la capacité de double couche est de l'ordre µF/cm².

- l'impédance de Warburg Z_W impédance complexe caractérisant la diffusion des espèces électroactives :

Dans certaines études où le solide est poreux et aussi dans le cas d'une diffusion semi-infinie, une contribution supplémentaire apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences. Il

s'agit de l'impédance de Warburg, notée Z_w, caractéristique des phénomènes de diffusion et qui s'exprime par l'équation :

$$Z_W = A\omega^{-1/2} - jA\omega^{-1/2}$$

où ω est la pulsation, A est une constante dépendante de la diffusion des cations. L'expression de la constante A dans le cas d'une diffusion de cation dans la structure hôte est décrits dans le paragraphe II.3.3.

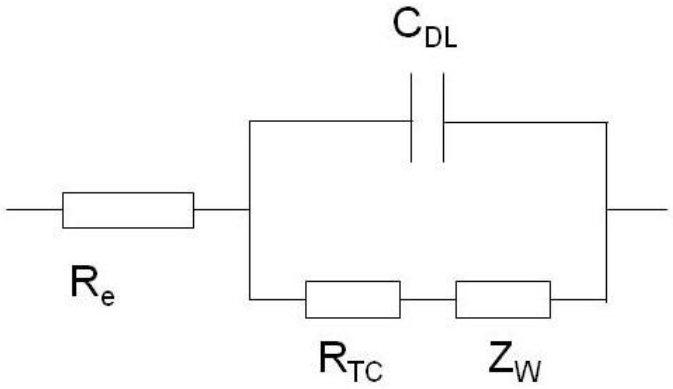


Figure 96 : Circuit équivalent de Randles pour une réponse en fréquence d'un système électrochimique avec transfert de charge et diffusion des espèces électroactives.

Dans le cas du circuit de Randles (Figure 96), seul R_e est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge sont concomitants ce qui se traduit par R_{TC} et C_{DL} connectés en parallèle. De plus, il est nécessaire que l'espèce active soit présente à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. Un terme de diffusion Z_W s'additionne à R_{TC} dans le CEE, c'est pourquoi Z_W puis R_{TC} sont branchés en série.

II.3.2.2 Représentation des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

- le diagramme de Nyquist
- le diagramme de Bode

Le diagramme de Nyquist est la représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{réelle} + j\ Z_{imaginaire}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences. Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_{réelle}$ (ω) en abscisse et - $Z_{imaginaire}$ (ω) en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance |Z| (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage α sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires : chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais nous masque les résultats à hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique sont donnés sur la Figure 97 a) dans le plan complexe de Nyquist et sur la Figure 97 b) selon la représentation de Bode. Nous avons choisi dans notre étude d'utiliser la représentation de Nyquist car la réponse en fréquence du circuit est gouvernée par l'importance de la boucle capacitive (R_{TC} et C_{DL}) par rapport à l'impédance de Warburg Z_W.

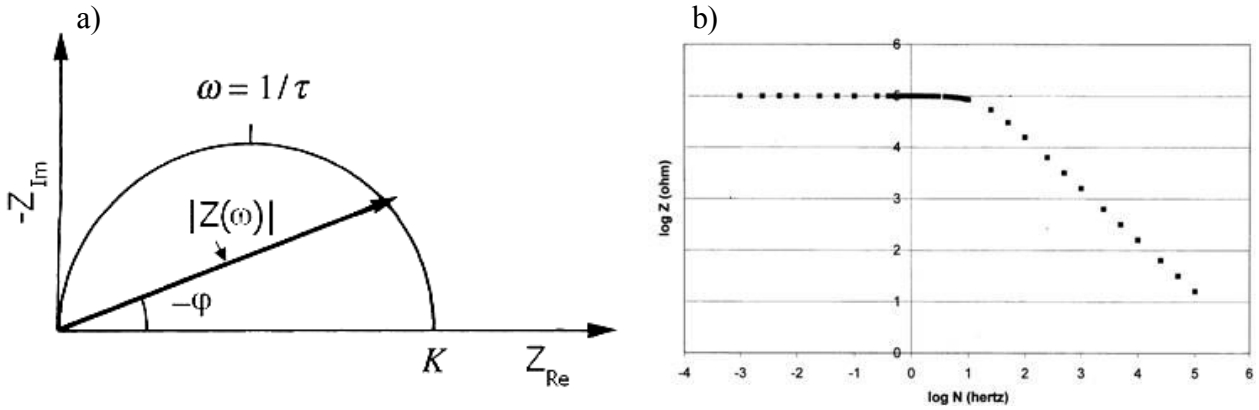


Figure 97 : Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist (a) et dans le plan de Bode (b).

II.3.3 Application de la SIE à l'intercalation de cations dans un réseau hôte Mo_6X_8

Dans le cadre des études d'intercalation, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le coefficient de diffusion des cations dans les réseaux hôtes.

L'expression de l'impédance de Warburg peut être écrite à partir du coefficient de diffusion d'une espèce M^{n+} électroactive dans une électrode massive Mo_6X_8 d'épaisseur L. Ce système est représenté par la Figure 98 [125].

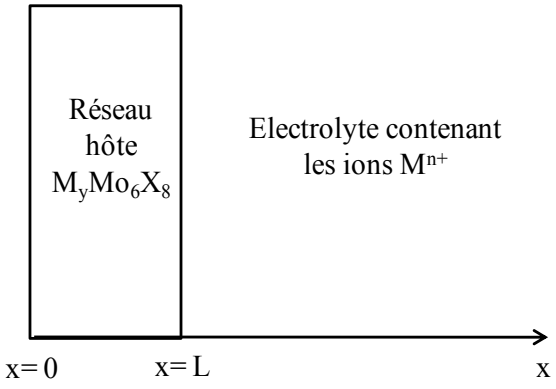


Figure 98 : Schéma général de la diffusion de cations dans un réseau hôte Mo_6X_8.

L'expression de l'impédance Z qui résulte de la première loi de Fick s'exprime de la manière suivante :

$$Z = \frac{V_0 . \sin(\omega t)}{i_0 . S . \sin(\omega t + \beta)}$$

$$i_0 = \frac{-n.F}{2.V_M} \times \left(\frac{dE}{dy}\right)^{-1} \times V_0 (\omega D)^{1/2} \left(h^2 + \frac{s^2}{d^2}\right)^{1/2}$$

Avec :

- S la surface de l'échantillon,
- i_0 : densité de courant d'échange et amplitude,
- V_M : volume molaire du composé $M_yMo_6X_8$ considéré constant lors de l'intercalation de dy ;
- y : la stœchiométrie en M
- dE/dy : variation de la stœchiométrie de l'espèce M à l'interface électrode -électrolyte lors de l'application d'un potentiel ;
- D : coefficient de diffusion de l'espèce M,
- F : constante de Faraday 96500 C ;
- ω : pulsation = 2.π.f (en $rad.s^{-1}$) avec f : la fréquence en Hz ;
- V_0 : potentiel de perturbation alternative ;
- β : constante = arctan[(h + s)/(h – s)] ;
- h : constante = sinh (2kL) avec k = $(\omega /2\ D)^{1/2}$;
- s : constante = sin (2kL) avec k = $(\omega /2\ D)^{1/2}$;
- d : constante = $\cosh^2(kL).\cos^2(kL) + \sinh^2(kL).\sin^2(kL)$.
- L : épaisseur

Deux cas peuvent être envisagés dans le solide soit une diffusion semi-infinie soit une diffusion finie. Nous allons décrire de manière succincte ces deux cas :

- 1er cas : la diffusion semi-infinie :

Certaines approximations peuvent être effectuées sur l'expression de Z (α) dans le cas où le coefficient de diffusion est faible ou bien dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est élevée $D^{1/2}L>>1$.

L'impédance Z qui résulte s'écrit de la façon suivante :

$$|Z| = \left|\frac{V_0}{i_0 . S}\right| = \left|\frac{V_M . \left(\frac{dE}{dy}\right)}{n . D^{1/2} . S . F} . \omega^{1/2}\right|$$

L'expression générale de Z conduit ainsi à $|Z| = |A \, . \, (2\omega)^{-1/2}|$ avec A préfacteur de Warburg [95,125] :

$$A = \left|\frac{V_M . \left(\frac{dE}{dy}\right)}{\sqrt{2} . n . D^{1/2} . S . F}\right|$$

Ainsi la représentation graphique de la diffusion dans un diagramme de Nyquist est une droite inclinée d'un angle de 45° à l'axe $Z_{réelle}$ (Figure 99). Si l'échantillon est connu (surface, volume molaire et courbe de titration), le coefficient de diffusion des espèces insérées peut être déterminé.

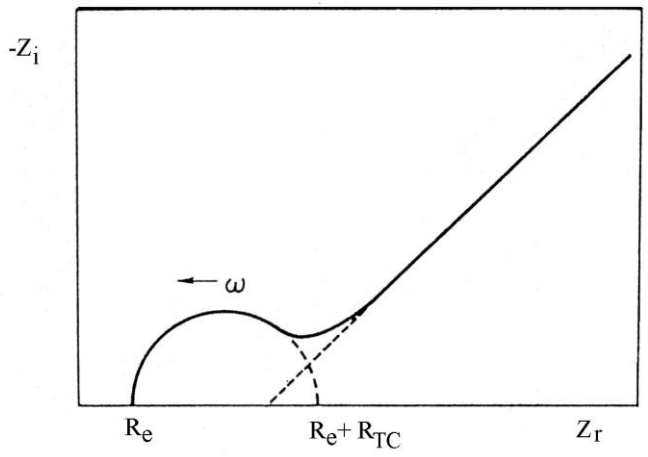


Figure 99 : Spectre d'impédance électrochimique dans le cas de la diffusion semi-infinie

- 2ème cas : La diffusion limite :

Dans le cas où le coefficient de diffusion est élevé et l'épaisseur très faible L<<1, le courant devient indépendant du coefficient de diffusion et est déphasé de 90° par rapport à la tension (Figure 100). Par conséquent, la capacité limite à basse fréquence et la résistance limite peuvent être définies.

Ce cas correspond à des matrices d'accueil de très faible épaisseur.

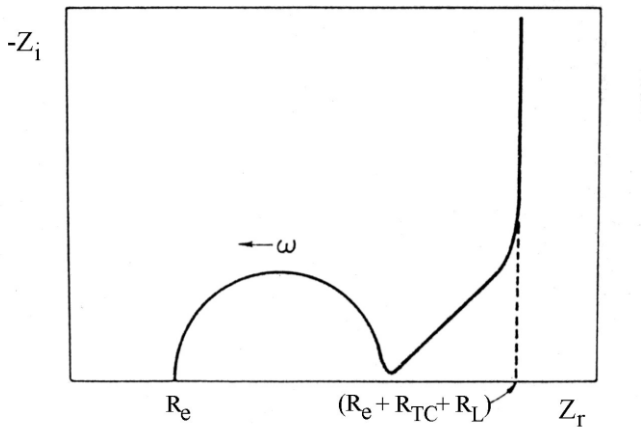


Figure 100 : Spectre d'impédance électrochimique dans le cas d'une électrode bloquante avec diffusion finie

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée selon trois types de montage électrochimiques tels que :

- le montage à 3 électrodes classiques
- le montage à 3 électrodes avec MEC
- le montage à 4 électrodes

Ces différentes méthodes vont être à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt.

II.3.4 Les conditions expérimentales et les échantillons

Nous avons procédé à l'étude de différents échantillons tels que :

- les pastilles massives : synthèse Mo_6S_8 HP
- les échantillons massifs Mo_6S_8 HP amincis : ayant réalisé une étude des échantillons massifs épais (2 à 5 mm) par SIE, nous avons obtenu des résultats non concluant dus à l'épaisseur trop importante. De ce fait, nous avons aminci ces échantillons pour effectuer l'analyse par impédance. Nous avons obtenu par polissage des échantillons massifs d'épaisseur 0,5 mm des pastilles compactes.
- la poudre Mo_6S_8 provenant de synthèse céramique classique réalisée par M. Potel à Rennes

Les spectres d'impédance électrochimique ont été réalisés en appliquant une perturbation sinusoïdale d'amplitude 5 mV autour du potentiel imposé. Les fréquences ainsi imposées sont

comprises entre 50 kHz à 0,5 mHz. L'appareillage utilisé est un potentiostat PGSTAT 100 de marque Autolab piloté par le logiciel Frequency Response analyser FRA alors que pour l'étude de la réactivité des poudres Mo_6S_8 par la méthode MEC, l'appareillage utilisé est un potentiostat Gmry. L'ajustement des paramètres du circuit équivalent de Randles à partir des spectres expérimentaux a été effectué à l'aide du logiciel FRA autolab pour l'impédance classique à trois et quatre électrodes. Le potentiel imposé au cours des expérimentations pour les différentes méthodes est de -0,500 V/ECS, excepté pour la méthode à quatre électrodes (potentiel imposé : -0,453 V/ECS).

Pour chaque échantillon, un à plusieurs spectres consécutifs ont été réalisés. L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de cobalt (0,1 M) préalablement dégazée.

Techniques	**Potentiel imposé (V/ECS)**	**Fréquences**	**Amplitude (mV)**
SIE à 3 électrodes Mo_6S_8 HP aminci	-0,500	50 kHz à 0,5 mHz	5
SIE à 4 électrodes Mo_6S_8 HP	-0,500	50 kHz à 0,5 mHz	5
MEC poudre Mo_6S_8	-0,453	50 kHz à 0,5 mHz	5

Tableau 24 : Conditions opératoires pour les différentes méthodes.

II.3.5 Impédance classique à 3 électrodes

II.3.5.1 Description de l'impédance classique à 3 électrodes

Le dispositif électrochimique utilisé dans cette étude est similaire à celui décrit dans le chapitre 2 pour les échantillons compacts HP. Les tracés ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat PGSTAT 100 de marque Autolab piloté par le logiciel Frequency Response analyser FRA. L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de cation M^{2+} (0,1 M).

II.3.5.2 Résultats de l'impédance à 3 électrodes

a) Analyses qualitatives des données

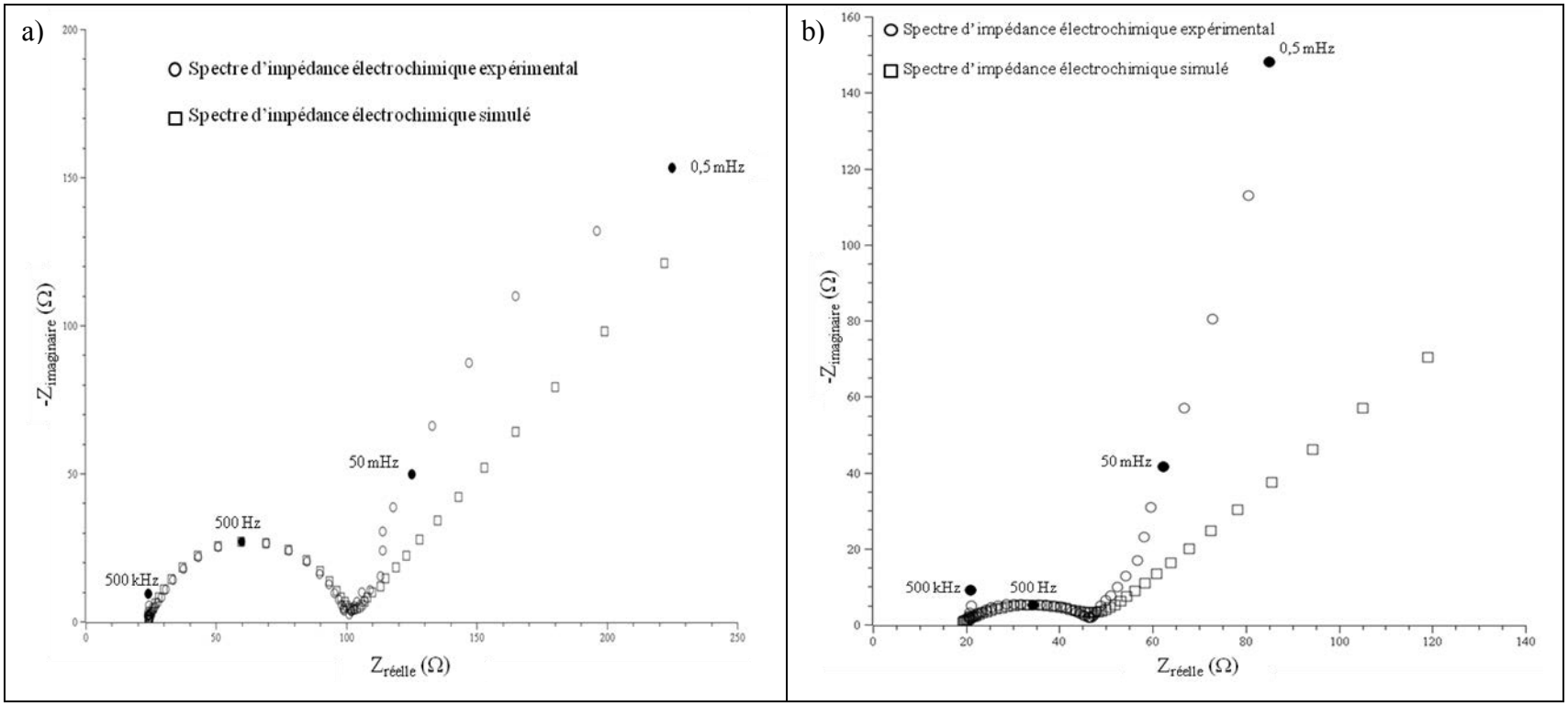
La Figure 101 a, b, c et d présente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus à une tension d'électrode (E= -0,500 V/ECS) à différents taux d'insertion du cobalt dans la matrice. On observe sur ce spectre deux parties distinctes :

- une boucle capacitive (demi-cercle à haute fréquence)
- une branche linéaire (droite de pente à 45°)

L'allure du graphe est relative à un comportement d'électrode présentant une diffusion semi-infinie. On constate dans les deux cas un accord acceptable entre les courbes théoriques et les points expérimentaux, avec un écart quadratique faible.

L'arc capacitif observé en haute fréquence est caractéristique de la résistance de transfert et de la capacité de double couche interfaciale. A basse fréquence, on observe sur le graphe d'impédance un phénomène de diffusion traduit par la branche linéaire. On constate aussi que les spectres expérimentaux présentent un angle de la droite de diffusion par rapport à l'axe des abscisses d'environ 45° lorsque le taux d'intercalation est élevé. Pour des faibles stœchiométries, la pente de la droite de diffusion est supérieure à 45° ce qui engendre une diffusion lente des cations dans la matrice. On se rapproche ainsi à un phénomène d'électrode bloquante. Donc lorsque le taux de stœchiométrie y augmente, la diffusion des cations dans la matrice s'améliore.

Dans notre étude, les boucles capacitives sont plus ou moins aplanie et présente un déphasage par rapport à l'axe des réels lorsqu'on répète l'opération d'intercalation du cation dans la matrice. Il est à noter aussi que le diamètre des boucles décroît lorsque la stœchiométrie augmente, ceci se traduit par la diminution de la boucle capacitive (R_{TC} et C_{DL}) ce qui indique l'augmentation du transfert de charge. Dans la majorité des travaux, le déphasage α peut être expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode c.à.d. de la pastille Mo_6S_8 : celles-ci proviennent soit de la formation d'une nouvelle phase ou encore des variations d'épaisseur ou de compositions à la surface de l'électrode.


a)
Spectre d'impédance électrochimique expérimental
Spectre d'impédance électrochimique simulé
0,5 mHz
50 mHz
500 Hz
500 kHz
-Z imaginaire (Ω)
Z réelle (Ω)
b)
Spectre d'impédance électrochimique expérimental
Spectre d'impédance électrochimique simulé
0,5 mHz
50 mHz
500 Hz
500 kHz
-Z imaginaire (Ω)
Z réelle (Ω)

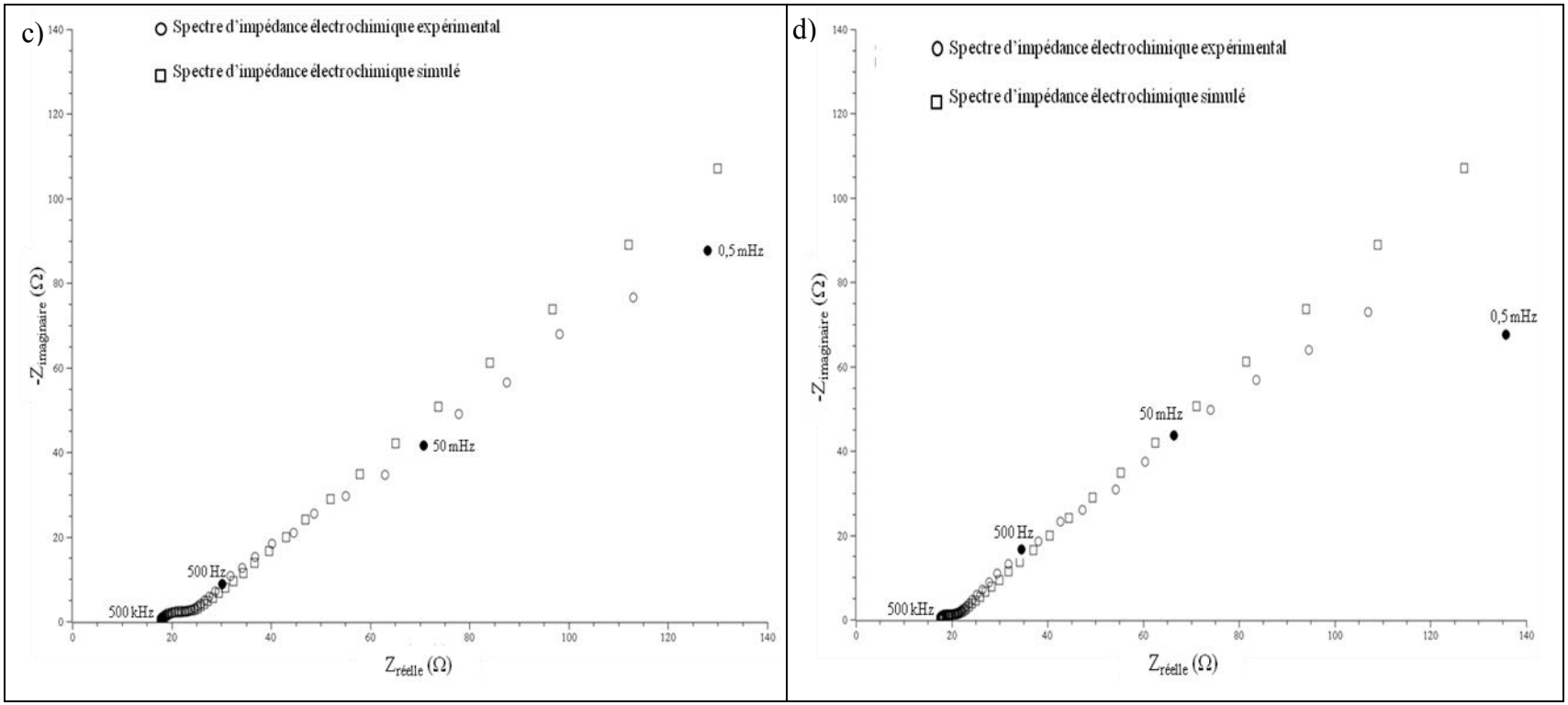


Figure 101 : Spectres d'impédance électrochimique typiques pour l'intercalation de cobalt dans la matrice Mo_6S_8 à différents taux :

a) y = 0

b) y = 0,45

c) y = 0,75

d) y = 0,95

b) Evolution des paramètres du circuit de Randles

Après leurs ajustements lors de la modélisation, nous nous sommes intéressés à l'évolution des paramètres du circuit équivalent de Randles pour chaque échantillon. Les caractéristiques du circuit R_e, R_{TC} et C_{DL} sont représentées en fonction du taux de cobalt inséré dans la Figure 102 et Figure 103. On constate que la résistance de l'électrolyte est constante quel que soit l'avancement de l'intercalation. Elle évolue légèrement à la baisse, ceci peut être expliqué par une légère infiltration de l'électrolyte dans la pastille. Cette évolution semblable a été observée dans les travaux de O.Bohnke dans l'étude de la diffusion de Li^{2+} dans des pastilles de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ [126]. Concernant la résistance de transfert de charge, on remarque que cette dernière diminue lorsque le taux de cobalt présent dans la pastille augmente. Ceci est aussi accompagné par l'augmentation de la capacité C_{DL} (Figure 103). L'intercalation progressive du cation cobalt dans la matrice se caractérise sur le diagramme d'impédance par une diminution voir même la disparition de la boucle capacitive, à savoir une diminution de R_{TC} conjointement à une augmentation de C_{DL}. Les valeurs de la capacité de double couche sont celles attendues en milieu aqueux. La diminution de la résistance de transfert de charge R_{TC} reflète l'augmentation du transfert de charges sur les sites actifs de la pastille Mo_6S_8 au cours du temps. Ceci peut être attribué à l'augmentation des sites actifs de cette pastille, ce qui engendre l'augmentation de la réactivité de Mo_6S_8 HP c'est-à-dire de l'intercalation du cation cobalt dans la matrice.

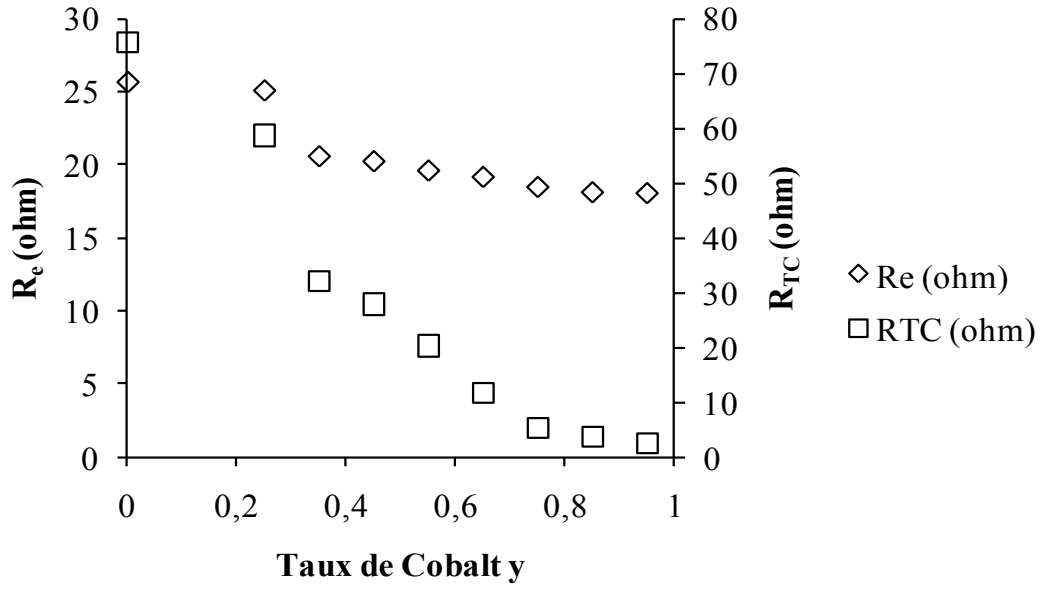


Figure 102 : Evolution des résistances de l'électrolyte et de transfert de charge en fonction du taux de cobalt

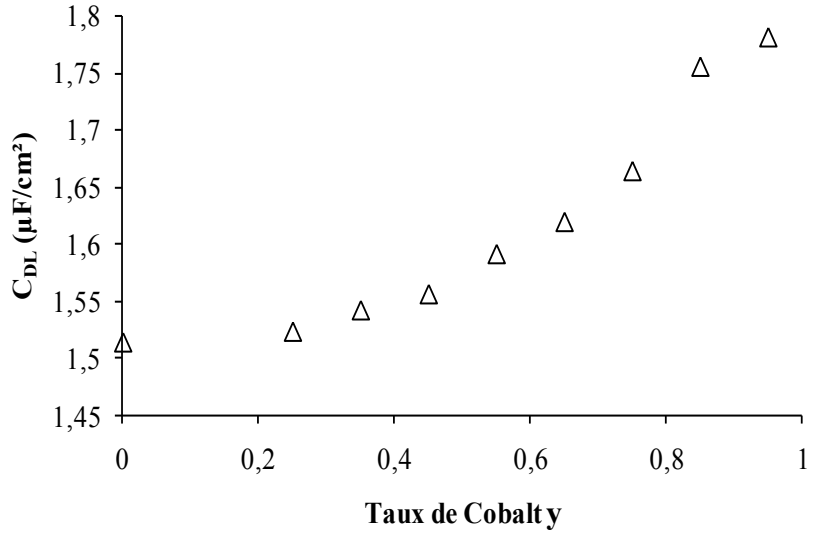


Figure 103 : Evolution de la capacité de double couche en fonction du taux de cobalt

c) Détermination des coefficients de diffusion

A l'aide des relations théoriques liant l'impédance de Warburg aux paramètres cinétiques électrochimiques dans le cas d'une diffusion semi-infinie d'un cation dans un réseau hôte, nous

avons accédé aux valeurs du coefficient de diffusion du cobalt. Il est nécessaire de connaitre la valeur de dE/dy, pour cela nous avons préalablement réalisé la courbe de titration.

C'est par insertion galvanostatique que nous avons réalisé la courbe de titration pour le système Co^{2+}, $Mo_6S_8/Co_1Mo_6S_8$. Nous avons tracé la courbe E = f(t) pour un échantillon compact Mo_6S_8 HP à température ambiante. Le principe consiste à imposer un courant de 5 mA jusqu'à l'interclation totale du réseau hôte. Comme le taux maximum de cation cobalt pouvant être inséré dans la matrice est de 1, nous avons pu quantifier la quantité de Coulombs nécessaires à l'intercalation maximale. On en déduit ainsi une relation entre le temps et le taux de cations insérés dans la structure hôte. Nous obtenons la courbe de titration E = f(y) (Figure 104). On note la présence d'une zone où le potentiel est constant ceci correspond à un domaine biphasique alors que la zone de potentiel variant continuellement représente le domaine d'existence d'une phase non stœchiométrique. De plus nous constatons une bonne corrélation entre le potentiel d'intercalation maximale issus des études voltampérométriques (E = -0,500 V/ECS) et celui estimé par la courbe E = f(y). A partir de cette courbe, nous pouvons accéder à la dérivé dE/dy pour une stœchiométrie donnée. Cette valeur est ensuite utilisée en impédance pour calculer le coefficient de diffusion.

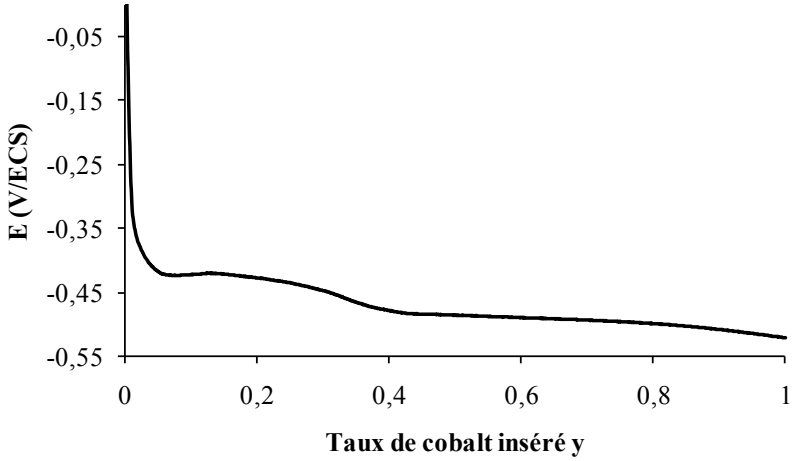


Figure 104 : Courbe de titration E = f(y) de $Co_yMo_6S_8$

Nous avons calculé le coefficient de diffusion D du cobalt dans la matrice à différents taux d'intercalation. Il est alors possible de tracer la variation de ce coefficient en fonction du taux de cobalt préalablement intercalé dans l'échantillon (Figure 105). Dans les pastilles compactes Mo_6S_8 HP, pour des taux de cobalt inférieurs à 0,5, les valeurs des coefficients sont de l'ordre de

10^{-10} cm².s^{-1} et pour des taux plus élevés sont supérieures (10^{-9} cm².s^{-1}). Nous remarquons que le coefficient de diffusion D varie de manière continue avec le taux de cobalt intercalé (Figure 105 et Tableau 25) confirmant les travaux de C.Fisher et al [66] menés sur des cristallites Mo_6S_8 compactés à l'aide de la technique GITT.

Si la mobilité reste faible et constant pour y = 0 et y = 0,2, le coefficient de diffusion D croît de manière quasi continue entre y = 0,2 et 0,8 avant sa stabilisation à y = 0,9. Cette évolution est conforme aux travaux de Fisher et al [66] sur l'intercalation du cuivre dans Mo_6S_8, travaux menés sur des cristallites en technique GITT. Il semblerait que la diffusion des cations dans la matrice soit facilitée après introduction d'une petite quantité de cation suffisante pour provoquer une expansion des canaux.

Stœchiométrie y	**D (cm²/s)**
0	$1{,}26.10^{-10}$
0,45	$6{,}02.10^{-10}$
0,75	$1{,}20.10^{-9}$
0,95	$1{,}62.10^{-9}$

Tableau 25 : Coefficient de diffusion D_{Co2+} obtenu à différentes stœchiométries y.

On note que les coefficients de diffusion du cobalt déterminés par SIE sont équivalents [66] et mais aussi à ceux obtenus dans nos études précédentes par chronoampérométrie et chronopotentiométrie.

Nous observons que les coefficients de diffusion obtenus pour le cobalt dans notre étude sont du même ordre de grandeur à ceux obtenus pour les cristallites lors de l'intercalation des différents cations citons par exemple :

- Cu : 10^{-9} à 3.10^{-9} cm²/s, 10^{-5} à 10^{-7} cm²/s [64,66,137]
- Ni : 10^{-9} cm²/s [138]
- Cd : 10^{-9} cm²/s [137]
- Zn : 10^{-9} cm²/s [137]

De plus les échantillons massifs présentent un comportement analogue à savoir une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion D avec la hausse du taux de cations inséré dans le réseau

hôte aux études effectuées sur les films minces (intercalation du cuivre) [95], mais aussi sur les études réalisées sur le manganèse et le lithium [100,127,128,129,130].
[60,64,66,95,115,137,138,139,].

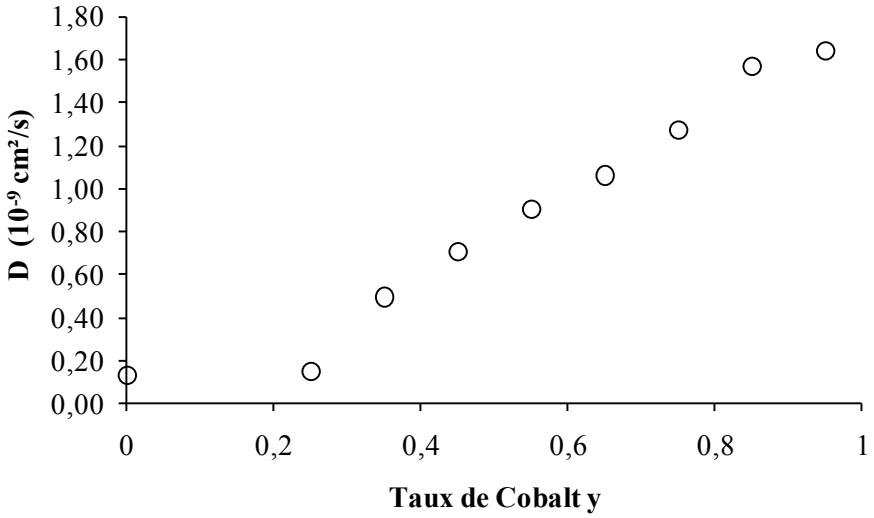


Figure 105 : Evolution du coefficient de diffusion de la phase ternaire $Co_yMo_6S_8$ en fonction du taux de cobalt

II.3.6 Microélectrode à cavité MEC

II.3.6.1 Description de la microélectrode à cavité

Pour affiner l'étude de la réactivité des matrices Mo_6S_8 lors du processus d'intercalation du cobalt, nous avons envisagé l'utilisation de la microélectrode à cavité par mesures d'impédance pour les poudres Mo_6S_8.
Nous avons collaboré avec le laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de l'université Pierre et Marie Curie Paris qui développe l'utilisation de cette MEC.
L'étude électrochimique de notre matériau a été effectuée en utilisant une microélectrode à cavité (MEC) qui permet de travailler sur de très faible quantité de matière de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} g. Le principe de ce dispositif consiste à confiner le matériau en poudre dans une cavité cylindrique. Le corps de l'électrode est un tube de verre dont la tête est constituée par une masse de verre

cylindrique fondue enrobant un fil de platine de 25 à 60 µm de diamètre. L'extrémité du fil débouche au fond d'une microcavité cylindrique ayant le même diamètre que ce fil et une profondeur de 10 à 30 µm. Le diamètre externe du corps de l'électrode est d'environ 8 mm et sa hauteur totale est comprise entre 10 et 15 cm (Figure 106) [131,132,133,134].

Pour remplir la microcavité, on utilise l'électrode comme un pilon après avoir étalé le matériau Mo_6X_8 sur un support plan tel qu'une plaque en verre. L'élimination de poudre après son étude est réalisée par ultrasons dans une solution H_2O_2 soit HNO_3. Des expériences de détermination du coefficient de diffusion du cobalt D_{Co} dans la matrice Mo_6S_8 avec la MEC.

La MEC que nous avons utilisé au cours de cette étude est en platine avec un diamètre de 50 µm et une profondeur de 17 µm. Cette dernière est représentée sur la Figure 106.

Le faible développement de l'interface électrochimique de la MEC permet principalement :

- de multiplier les expériences
- d'étudier des processus se déroulant à la surface des grains puisque les chemins de diffusion intra-électrode sont courts du fait de la petite dimension du volume réactionnel.

La MEC rend possible l'étude de l'aspect cinétique des processus électrochimiques qui se déroulent dans les matériaux en poudre, ce qui n'est pas possible avec les électrodes à lit de cristallites. Les faibles dimensions de la MEC minimisent la chute ohmique.

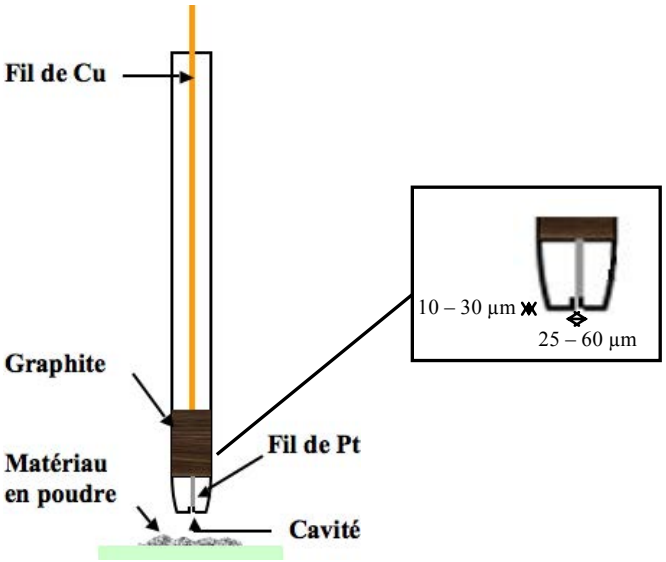


Figure 106 : Microélectrode à cavité (MEC)

Cette technique est prévue pour donner des valeurs de coefficients de diffusion intrinsèque du cation dans les cristallites individualisées c'est-à-dire des coefficients de diffusion pour des monocristallites sans a priori de limitation par des joints de grains.
Le matériau que nous avons introduit dans la MEC est une poudre de Mo_6S_8. Le montage utilisé est composée de trois électrodes classiques : électrode de travail : MEC, électrode de Référence : ECS, électrode auxiliaire : grille de platine. L'électrolyte est une solution de sulfate de cobalt (0,1M). L'appareillage utilisé est un potentiostat Femtostat FAS1.

II.3.6.2 Résultats des expérimentations par la MEC

Les diagrammes d'impédance présentés sur la Figure 107 présentent la même allure c'est-à-dire une boucle capacitive mal définie aplatie et une branche linéaire en basses fréquences. L'allure du graphe est relative à un comportement d'électrode présentant une diffusion semi-infinie. On constate que les spectres expérimentaux présentent un angle de la droite de diffusion par rapport à l'axe des abscisses de 45°. Pour les basses fréquences, la pente diminue (s'éloigne de 45°).
L'ajustement des paramètres pour le circuit électrique (Figure 96) identique aux échantillons massifs a été effectué à l'aide d'un programme d'ajustement de paramètres Simplex pour déterminer le coefficient de diffusion D dans le cas de la poudre (MEC).
A partir des différents spectres d'impédance et pour chaque échantillon, les caractéristiques du circuit de Randles ont été déterminées et ont permis d'en déduire le coefficient de diffusion. Il est ainsi possible d'estimer la valeur de ce coefficient dans Mo_6S_8. Nous obtenons des coefficients de diffusion de l'ordre de $1{,}02.10^{-8}$ cm²/s. On constate que cette valeur est supérieure à celles obtenues pour les pastilles compactes. Ceci peut s'expliquer par la différence des dimensions des échantillons. Dans un cas, nous avons une poudre Mo_6S_8 avec des tailles de grains d'environ 50 nm et de très faible épaisseur ≈ 17 µm, tandis que le deuxième cas on a étudié la diffusion du cobalt dans des pastilles de diamètre 25 mm et d'épaisseur comprises entre 2 et 5 mm avec des tailles de grains de 430 nm. Donc la faible taille des grains peut influencer les phénomènes de diffusion des cations.

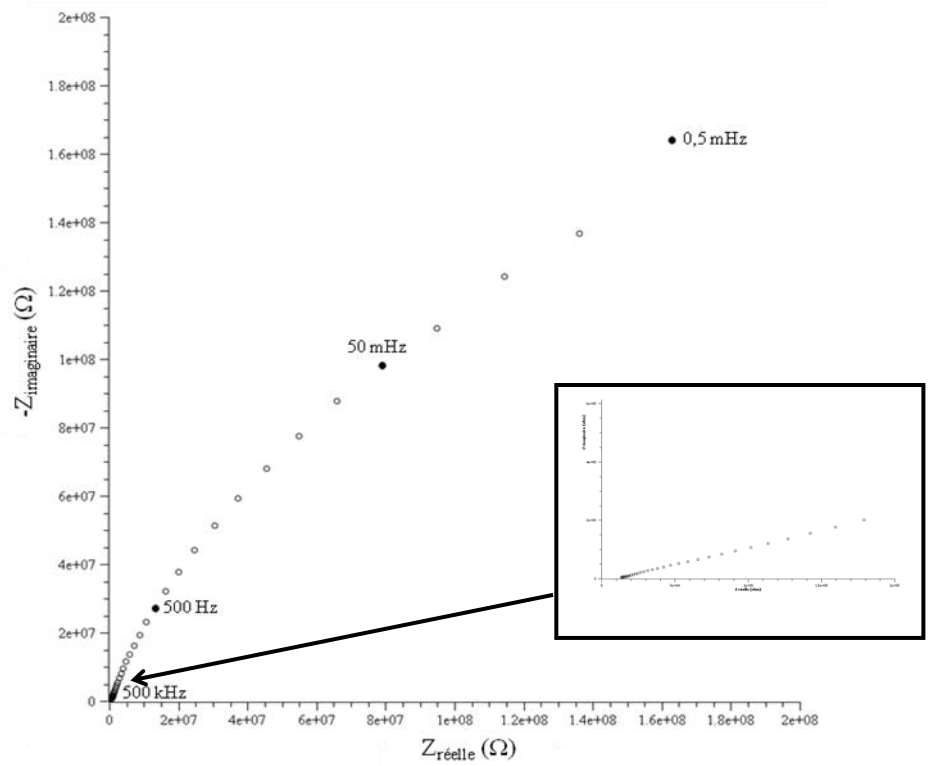


Figure 107 : Spectre d'impédance électrochimique typique pour l'intercalation de cobalt dans la matrice Mo_6S_8

Quelques variables du circuit de Randles évaluées sont présentées en fonction du temps d'intercalation sur la Figure 108. Nous avons remarqué une augmentation de la résistance R_e et de la capacité C_{DL} accompagnée par la diminution de la résistance de transfert de charge R_{TC} au cours du temps d'intercalation du cation. Ces résultats sont liés, dans les digrammes d'impédance (Figure 107), à un aplatissement ou agrandissement de la boucle correspondante aux RC avec un glissement vers la droite.

La diminution de la résistance R_{TC} reflète l'augmentation du transfert de charge sur les sites actifs de la poudre de Mo_6S_8 au cours du temps. Ceci peut être attribué à la diminution des sites actifs de cette poudre, ce qui engendre la diminution de la réactivité du Mo_6S_8 dans $CoSO_4$ soit un taux de remplissage important et rapide comme illustré par la voltampérométrie. En revanche, la capacité C_{DL} augmente ce qui dénote de l'insertion importante de charges dues aux cations dans la matrice Mo_6S_8.

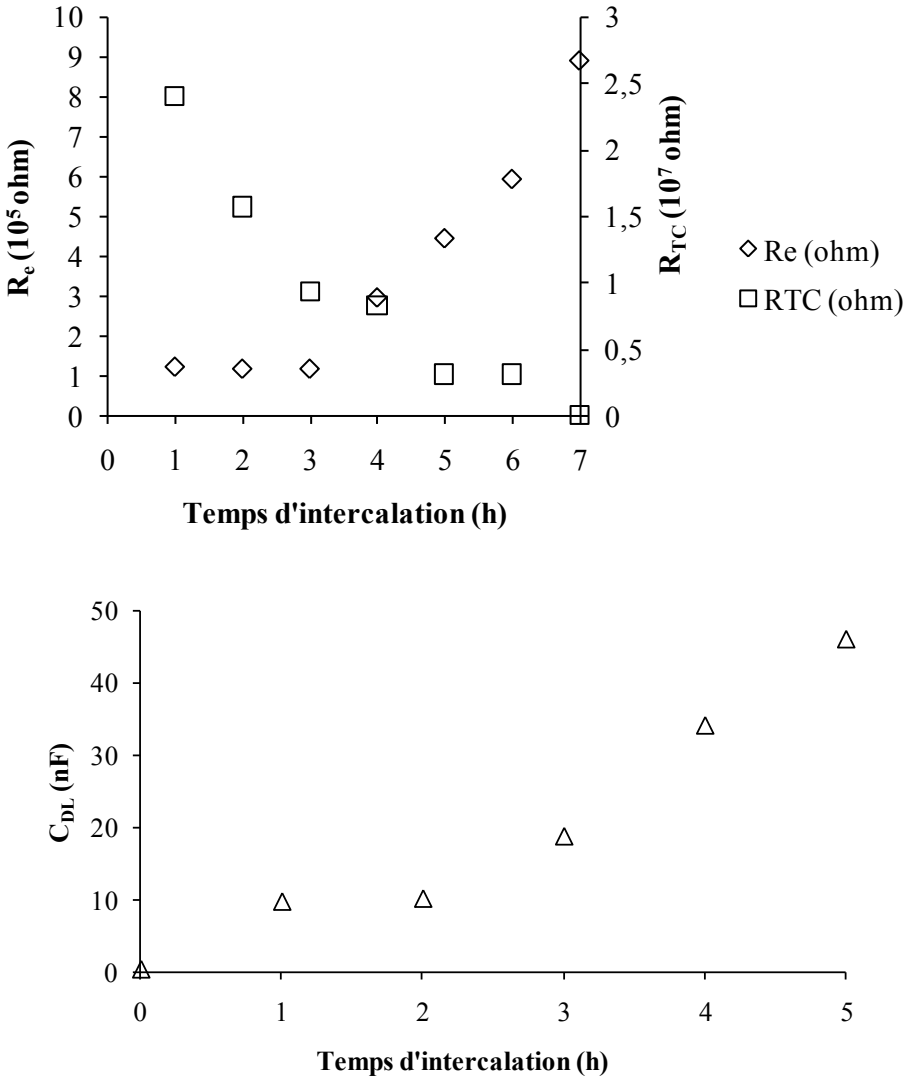


Figure 108 : Evolution de la résistance de l'électrolyte, de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'intercalation.

II.3.7 Montage à quatre électrodes

II.3.7.1 Description du montage à quatre électrodes

L'étude cinétique de l'intercalation à l'interface Mo_6X_8 entre deux électrolytes (conducteur ionique) est réalisable en imposant une tension entre les deux électrodes A_1 et C_2 de part et

d'autre de l'interface (Figure 109). Pour cela nous avons utilisé deux électrodes de références (ECS), l'une étant placée dans le compartiment 1 et l'autre dans le compartiment 2. Le schéma de principe de la mesure est représenté sur la Figure 109. Ainsi les potentiels mesurés sont les suivantes :

- solution 1/ solide : pastille Mo_6X_8
- solution 2/ solide : pastille Mo_6X_8

Le courant circule entre deux électrodes de travail A_1 et C_2 et la tension est mesurée entre les deux électrodes de référence [123,135,136].

Les diagrammes d'impédance sont obtenus en utilisant une cellule d'étude symétrique à quatre électrodes. Les mesures sont effectuées autour du potentiel :

$$E = \frac{E_{insertion} + E_{désinsertion}}{2}$$

Le potentiel imposé au cours des expérimentations est de - 0,453 V/ECS. L'intérêt de cette technique est de mesurer directement le coefficient de diffusion D ou évaluer la mobilité du cation sur des disques épais dans le dispositif de transfert d'un compartiment à l'autre. Le dispositif électrochimique utilisé pour l'étude des pastilles JET est la double cellule (Figure 109) (avec ces deux compartiments), non thermostatée et sans agitation. L'électrolyte est une solution de sulfate de cobalt (0,1M) préalablement dégazée dans le compartiment 1 et dans le compartiment 2 est placée une solution de sulfate de sodium (0,1M).

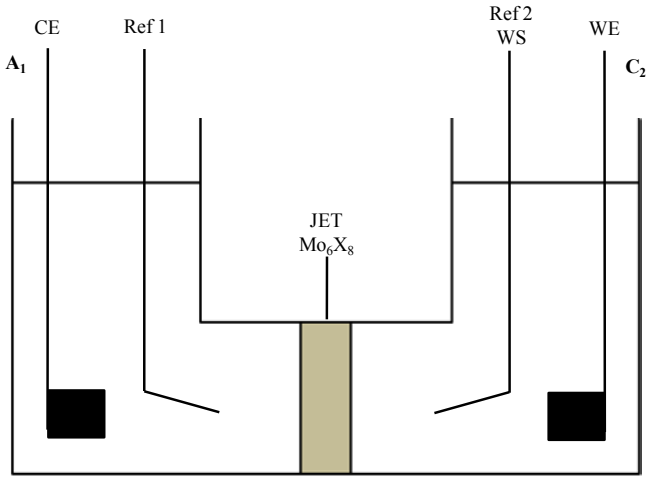


Figure 109 : Schéma de principe de la double cellule d'étude de transfert d'ions à 4 électrodes.

II.3.7.2 Résultats de l'impédance à 4 électrodes

Les mesures d'impédance dans le dispositif de double cellule à quatre électrodes permettent d'évaluer la mobilité du cation cobalt dans la matrice Mo_6S_8 lors du processus de transfert d'un compartiment à un autre.

La Figure 110 représente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus à un potentiel imposé (E = -0,453 V) et en fonction du temps d'intercalation. L'allure de ces graphes est relative à un comportement d'électrode présentant une diffusion semi-infinie. On observe ainsi sur les spectres deux parties, l'une correspondant à une boucle capacitive très aplatie à basse fréquence, l'autre partie représente une branche linéaire à haute fréquence avec un angle de la droite de diffusion par rapport à l'axe des abscisses de 45°. On constate en fonction du temps d'intercalation que la diffusion des cations dans la matrice est améliorée. Pour pouvoir déterminer le coefficient de diffusion du cation Co^{2+} dans l'échantillon compact, il est nécessaire d'effectuer un ajustement des paramètres avec le même circuit équivalent de Randles utilisé précédemment. A partir des caractéristiques déterminées, nous accédons ainsi aux coefficients de diffusion qui sont compris entre $9{,}21.10^{-10}$ et $4{,}35.10^{-9}$ cm²/s en fonction du temps d'intercalation du cation cobalt. On observe là encore que quand le temps d'intercalation (c'est à dire la stœchiométrie du cobalt) augmente, le coefficient de diffusion D croît. Les valeurs ainsi que l'évolution du coefficient de diffusion D du cobalt dans la matrice Mo_6S_8 sont conformes aux résultats obtenus par les méthodes de spectroscopie d'impédance classique mais aussi de chronoampérométrie et de chronopotentiométrie. De plus, on note que la branche linéaire à basse fréquence s'éloigne de l'angle de 45° lorsque le temps d'intercalation augmente.

L'évolution des paramètres R_e, R_{TC} et C_{DL} en fonction du temps d'intercalation dans ce type de montage à quatre électrodes est représentée Figure 111. Nous notons tout d'abord que les valeurs de la résistance de solution R_e et la résistance de transfert de charge R_{TC} sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans l'étude de l'échantillon compact aminci en SIE classique à trois électrodes. De plus, nous constatons que la résistance de solution R_e ($\approx 25\ \Omega$) est quasi constante au cours du temps d'intercalation, alors que la résistance de transfert de charge R_{TC} diminue et la capacité de double couche C_{DL} augmente. Ces évolutions (R_{TC} et C_{DL}) reflétent l'intercalation du cation dans la matrice donc à l'augmentation de la réactivité de Mo_6S_8.

a)

b)

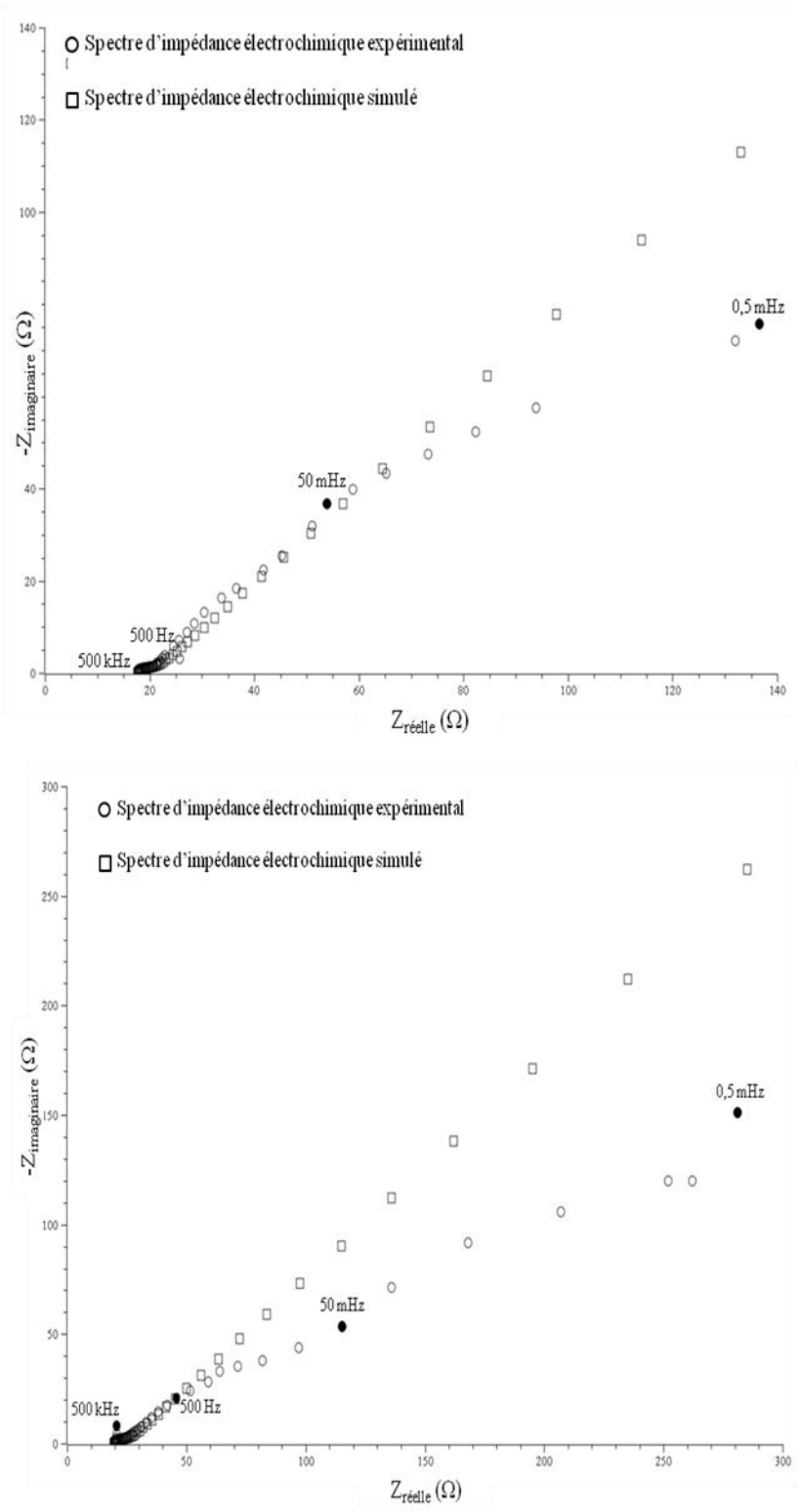


Figure 110 : Spectres d'impédance électrochimique typiques pour l'intercalation de cobalt dans la matrice Mo_6S_8 en fonction du temps d'intercalation : a) pour t = 2 h, b) pour t = 10 h.

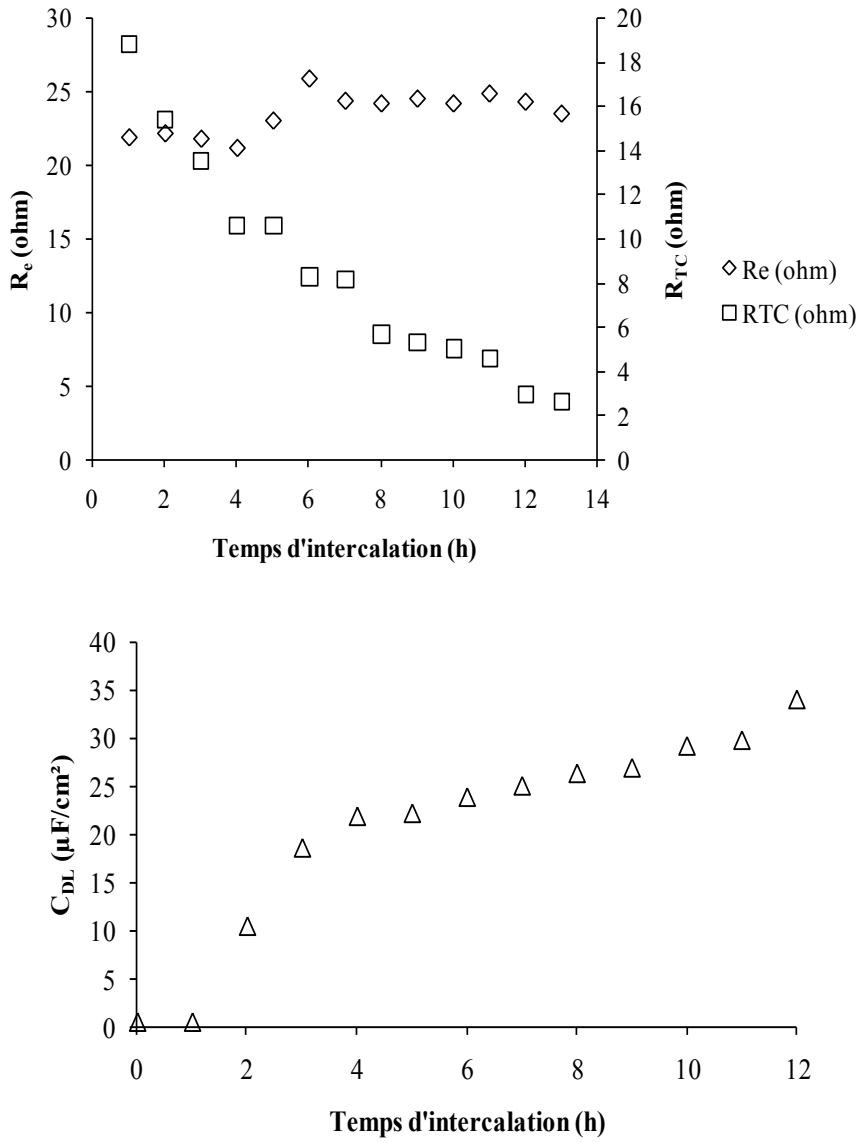


Figure 111 : Evolution de la résistance de l'électrolyte, de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'intercalation.

II.3.8 Bilan

Globalement de ces études, il ressort que les valeurs déterminées de coefficient de diffusion D du cobalt sont quasiment identiques avec les différentes méthodes de mesures par SIE excepté pour la technique MEC. Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues par les différentes méthodes

sont toutes proches de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ sauf dans le cas de la MEC où la valeur est plus élevée (Figure 112). De plus, l'évolution du coefficient de diffusion D en fonction du temps d'intercalation et donc du taux de cobalt inséré est semblable pour toutes les méthodes : le coefficient de diffusion est tout d'abord faible puis augmente avant de voir une stabilisation de sa valeur lorsque la matrice est proche de sa saturation en cobalt c'est-à-dire à l'obtention de la phase ternaire $Co_1Mo_6S_8$. Cependant, on constate que les valeurs pour la SIE classique à trois électrodes sont légèrement plus faibles que ceux des techniques chronoampérométrie et chronopotentiométrie. Ceci peut s'expliquer par le fait que la technique SIE soit plus précise au niveau de la détermination des coefficients de diffusion [123]. Le Tableau 26 récapitule les résultats obtenus pour le cobalt avec les différentes techniques.

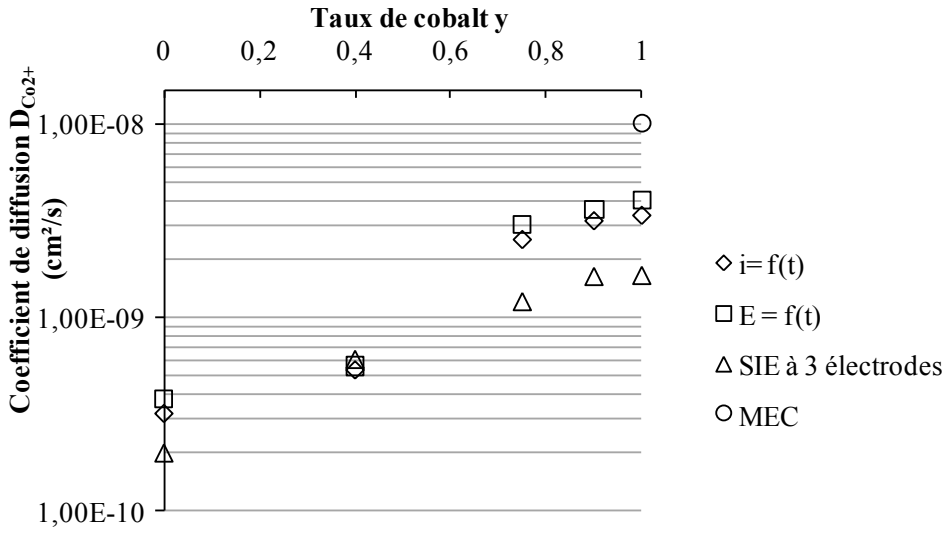


Figure 112 : Coefficient de diffusion du cobalt pour les différentes techniques en fonction de la stœchiométrie y.

Techniques	**Coefficient de diffusion D_{Co}/Mo_6S_8 (cm²/s)**	
	y = 0	**y = 1**
Chronoampérométrie (Mo_6S_8 HP)	$3{,}18.10^{-10}$	$3{,}36.10^{-9}$
Chronopotentiométrie (Mo_6S_8 HP)	$3{,}81.10^{-10}$	$4{,}01.10^{-9}$
SIE à 3 électrodes (Mo_6S_8 HP aminci)	$1{,}96.10^{-10}$	$1{,}64.10^{-9}$
MEC (Poudre Mo_6S_8)	/	$1{,}02.10^{-8}$
SIE à 4 électrodes (Mo_6S_8 HP)	$9{,}21.10^{-10}$ - $4{,}35.10^{-9}$	

Tableau 26 : Valeurs expérimentales des mesures de coefficient de diffusion D par cinq techniques.

Ainsi la spectrométrie d'impédance électrochimique est une technique adaptée à la connaissance de ce type d'échantillon car elle permet de renseigner sur la diffusion des cations mais également sur d'autres paramètres cinétiques qui caractérisent l'interface électrochimique (R_e, R_{TC}, C_{DL}). Les conditions de synthèse ont une influence sur la diffusion des cations mobiles.

L'évolution de D_{Co}, R_e, R_{TC} et C_{DL} en fonction du taux de stœchiométrie y ou du temps d'intercalation est schématisée dans le Tableau 27 et ceci pour chaque technique SIE.

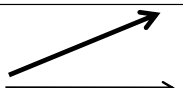
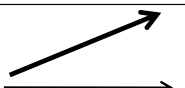
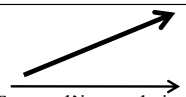
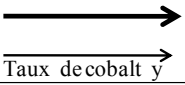
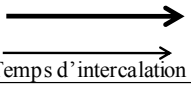
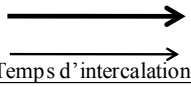
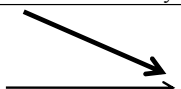
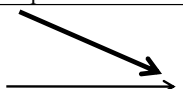
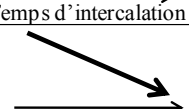
	TECHNIQUES		
PARAMETRES	SIE à 3 électrodes	MEC	SIE à 4 électrodes
Coefficient de diffusion $D_{Co/Mo6S8}$			
Résistance de solution R_e			
Résistance de transfert de charge R_{TC}			
Capacité de double couche C_{DL}			

Tableau 27 : Résumé concernant l'influence des taux de cobalt sur les paramètres D, R_e, R_{TC} et C_{DL}.

Lors des différentes études réalisées sur les pastilles compactes de type Mo_6X_8, nous avons constaté que la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont des techniques adaptées à la détermination du coefficient de diffusion. En effet, elles apportent un grand nombre d'informations complémentaires à la voltampérométrie classique et permettent d'identifier le mécanisme de diffusion et de quantifier le coefficient de diffusion D en particulier en fonction de la stœchiométrie et du potentiel imposé au système. Cependant c'est la technique d'impédance électrochimique qui permet une analyse plus complète du mécanisme d'intercalation et désintercalation, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus de transfert du cation.

III. Extension de la mesure du coefficient de diffusion D aux autres cations

Après avoir mené l'étude du coefficient de diffusion D pour le cation cobalt qui nous a servi de référence, les travaux ont été étendus à d'autres cations Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}. Fe^{2+} uniquement sur les matrices HP Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 à l'aide des différentes techniques (Chronoampérométrie, chronopotentiométrie, SIE). Il s'établit que les valeurs obtenues sont cohérentes à l'intérieur des 4 techniques et elles donnent globalement une valeur de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ pour tous ces cations (Tableau 28 pour la matrice sulfurée et Tableau 29 pour la matrice séléniée). L'ion cuivre se distingue par une grande mobilité ($D = 10^{-7}$ cm^2/s).

Coefficient de diffusion D dans Mo_6S_8 (cm^2/s)	**TECHNIQUES**			
CATIONS	*Chronoampérométrie*	*Chronopotentiométrie*	*SIE à 3 électrodes*	*SIE à 4 électrodes*
Co^{2+}	$3,36.10^{-9}$	$4,01.10^{-9}$	$1,62.10^{-9}$	$4,35.10^{-9}$
Ni^{2+}	$1,23.10^{-9}$	$2,02.10^{-9}$	$1,19.10^{-9}$	$2,33.10^{-9}$
Fe^{2+}	$3,65.10^{-9}$	$2,61.10^{-9}$	$1,56.10^{-9}$	$4,09.10^{-9}$
Cd^{2+}	$3,09.10^{-9}$	$2,28.10^{-9}$	$2,35.10^{-9}$	$5,87.10^{-9}$
Zn^{2+}	$4,45.10^{-9}$	$3,12.10^{-9}$	$1,68.10^{-9}$	$2,78.10^{-9}$
Mn^{2+}	$3,14.10^{-9}$	$4,15.10^{-9}$	$3,95.10^{-9}$	$2,20.10^{-9}$
Cu^{2+}	$5,36.10^{-6}$	$5,77.10^{-6}$	$1,85.10^{-6}$	$8,75.10^{-6}$

Tableau 28 : Coefficients de diffusion obtenus avec les différentes techniques pour l'ensemble des cations étudiés dans la matrice HP Mo_6S_8.

Coefficient de diffusion D dans Mo_6Se_8 (cm^2/s)	**TECHNIQUES**			
CATIONS	*Chronoampérométrie*	*Chronopotentiométrie*	*SIE à 3 électrodes*	*SIE à 4 électrodes*
Co^{2+}	$3,56.10^{-15}$	$9,01.10^{-15}$	$9,32.10^{-15}$	$5,34.10^{-15}$
Ni^{2+}	$4,03.10^{-16}$	$5,74.10^{-16}$	$4,83.10^{-15}$	$4,45.10^{-16}$
Fe^{2+}	$4,46.10^{-15}$	$3,16.10^{-15}$	$9,49.10^{-15}$	$3,17.10^{-16}$
Cd^{2+}	$3,24.10^{-9}$	$1,25.10^{-9}$	$2,10.10^{-9}$	$2,17.10^{-9}$
Zn^{2+}	$2,27.10^{-9}$	$1,14.10^{-9}$	$1,18.10^{-9}$	$2,14.10^{-9}$
Mn^{2+}	$4,57.10^{-9}$	$1,95.10^{-9}$	$1,30.10^{-9}$	$3,30.10^{-9}$
Cu^{2+}	$4,95.10^{-6}$	$7,79.10^{-6}$	$1,42.10^{-6}$	$6,30.10^{-6}$

Tableau 29 : Coefficients de diffusion obtenus avec les différentes techniques pour l'ensemble des cations étudiés dans la matrice HP Mo_6Se_8

Les résultats expérimentaux semblent tout à fait conformes aux quelques valeurs de la littérature [60,64,66,95,115,137,138,139] à l'exception du cuivre, qui a été beaucoup étudié. Ces études [95,64,66,137] ont été menées sur des échantillons cristallites Mo_6S_8 compactés à l'aide de la

technique GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) équivalente à la technique que nous avons utilisé, le coefficient de diffusion du cuivre dans le composé $Cu_yMo_6S_8$ variant selon le taux d'intercalation est compris entre 10^{-9} à 3.10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ pour une stœchiométrie maximale. D'autres valeurs de coefficient de diffusion ont été déterminées par les travaux de Dudley et al [64,137] pour le cuivre (10^{-5} à 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$). Nous notons que les coefficients de diffusion du cobalt obtenus dans l'échantillon Mo_6S_8 HP compacté sont quasiment proches de ceux obtenus pour les cristallites (10^{-9} cm^2/s). Le cobalt dans la structure Mo_6S_8 est néanmoins moins mobile que le cuivre. Nous pouvons citer également le cas du Ni [138], Cd et Zn [137] dans ce même réseau hôte Mo_6S_8, les valeurs obtenues par les différents travaux sont de l'ordre de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ (Tableau 30).

On obtient des coefficients de diffusion élevés pour les pastilles compactes par rapport au cas particulier des films minces (10^{-10} à 10^{-13} cm^2/s cas du Cu) [95], ceci s'explique par une élaboration des phases différentes. Ce point confirme que leur mobilité pour le transfert conduit à des vitesses très proches entre elles, ce qui avait été constaté dans l'étude des densités limites des transferts quantitatifs.

Les résultats obtenus pour la triade Fe, Co et Ni démontrent bien les caractéristiques de non insertion de ces ions dans Mo_6Se_8. Pour les autres cations, il n'y a pas de différence entre les deux réseaux hôtes.

Cations	Coefficient de diffusion D (cm²/s)			
	Mo_6S_8		Mo_6Se_8	
	Valeurs expérimentales	Littérature (cristallite, GITT)	Valeurs expérimentales	Littérature (cristallite, GITT)
Co^{2+}	$3{,}33.10^{-9}$	/	$6{,}81.10^{-15}$	/
Ni^{2+}	$1{,}69.10^{-9}$	10^{-9}	$4{,}76.10^{-15}$	/
Fe^{2+}	$2{,}98.10^{-9}$	/	$5{,}07.10^{-15}$	/
Cd^{2+}	$3{,}40.10^{-9}$	10^{-9}	$2{,}19.10^{-9}$	10^{-9}
Zn^{2+}	$3{,}01.10^{-9}$	10^{-9}	$1{,}68.10^{-9}$	10^{-9}
Mn^{2+}	$3{,}36.10^{-9}$	/	$2{,}78.10^{-9}$	/
Cu^{2+}	$5{,}43.10^{-6}$	10^{-5} à 10^{-7}	$5{,}12.10^{-6}$	10^{-5} à 10^{-7}

Tableau 30 : Valeurs expérimentales et bibliographiques des coefficients de diffusion pour les différents cations.

IV. Conclusion

Les coefficients de diffusion des cations mobiles dans ce type de matrice ont été mesurés par quatre techniques différentes: chronoampéromètrie (exploitation par l'équation de Cottrell), chronopotentiométrie, spectrométrie d'impédance électrochimique sur lame mince, dans un montage particulier à 4 électrodes et enfin par recours à une technique d'ultra micro électrode à cavité (MEC). Ces quatre méthodes conduisent à des valeurs de coefficients de diffusion homogènes comparables entre elles.

Globalement des études chronoampérométrie et chropotentiométrie, il en ressort que la diffusion des cations est plus rapide dans les matrices Mo_6S_8 HP que dans Mo_6S_8 PF, ainsi la compacité des échantillons joue un rôle non négligeable dans la mobilité des ions. De plus, on peut noter que le coefficient de diffusion est indépendant de la densité de courant appliquée.

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenu pour les échantillons Mo_6X_8 HP se situent dans la gamme de 10^{-9} cm²/s. Ce paramètre intrinsèque ne peut constituer un élément d'optimisation car il semble avoir atteint une valeur maximale pour ce type de matrice polycristalline de haute compacité.

De toutes ces études, il en ressort une meilleure connaissance de l'intercalation des cations dans les phases de Chevrel comme en témoigne les résultats dans le Tableau 30 par rapport aux valeurs existantes.

2ème Partie : Proposition d'un modèle primaire du mécanisme de transfert.

Le bilan expérimental démontre que la réactivité des jonctions électrochimiques à base de phases de Chevrel permet d'envisager une extraction et un transfert de nombreux cations métalliques. Pour atteindre un transfert de technologie vers une application, l'optimisation du procédé passe par la mise en place de conditions permettant une extraction et un transport rapides du cation. Pour cela, il reste à optimiser un certain nombre de paramètres qui concerne les performances de la jonction en elle-même, notamment son optimisation géométrique pour accentuer la vitesse de transfert. Cette vitesse de transfert est directement liée à la mobilité du cation dans le réseau hôte compacté mais polycristallin imposant donc le franchissement de joints de grains.

C'est dans cette perspective que nous proposons d'établir un modèle théorique du transfert d'ions dans une JET. Les deux moteurs envisagés dans notre modèle sont le gradient de concentration et le gradient de champ électrique [120,121,123]. Le premier moteur du transfert peut être attribué au phénomène diffusionel résultant de la mise en place d'un gradient de concentration. Le deuxième moteur possible à envisager est le fait que l'espèce transférée est un cation, c'est-à-dire une espèce chargée, celle-ci pourrait alors être engagé dans un phénomène de transport dans un gradient de champ électrique. Il est à remarquer l'intervention des coefficients de diffusion dans chacun des moteurs et donc de l'importance d'en avoir établi les valeurs expérimentales directement sur les jonctions.

Les coefficients de diffusion des cations mobiles dans ce type de conditionnement des chalcogénures de molybdène sont tous proches des valeurs 10^{-8} à 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$. Ce paramètre est une caractéristique intrinsèque des ions, il ne peut constituer directement un élément d'optimisation sauf par l'influence de la température de travail.

I. Etablissement du modèle

Le processus de transport du cation dans l'épaisseur de la jonction peut être systématiquement attribué à la mise en place de différents modes qui sont de manière générale les trois moteurs utilisés dans les phénomènes d'électrolyse. Ces phénomènes sont les suivants :

- la convection : agitation ou transport hydrodynamique dans les fluides (due à des gradients de densité). Ce phénomène de convection ne peut être évoqué dans la JET solide. Ce dernier ne sera donc pas retenu dans le modèle.
- la diffusion repose sur le mouvement des espèces (dans notre cas les cations) sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique plus précisément d'un gradient de concentration dans la géométrie de la jonction entre les deux électrolytes.
- la migration quant à elle repose sur le mouvement d'une espèce chargée ici dans notre étude il s'agit du cation (espèce transférée), sous l'influence d'un champ électrique (gradient de potentiel électrique).

Notre modèle se base ainsi sur deux moteurs de transfert possible c'est-à-dire la diffusion et la migration. Ces deux derniers modes vont être envisagés d'une manière détaillée.

I.1 Le phénomène de diffusion (gradient de concentration)

Le processus de transfert peut être interprété comme la mise en place d'un transport par diffusion, dû à la variation de la concentration du cation dans le solide, en augmentation à l'interface d'intercalation d'une part, inversement en diminution à l'interface de désintercalation d'autre part. Ce phénomène induit un premier modèle simple reposant sur la définition d'un régime stationnaire dont le gradient de concentration est créé par l'électrolyse. Le flux du cation transféré est donné dans ces conditions [120,121,123] par :

$$\phi = \frac{-D.\Delta C}{x}$$

avec C : la concentration du cation dans le solide en mol/cm^3, x l'épaisseur en cm et D : le coefficient de diffusion cm²/s. Cette expression peut évoluer vers une expression en densité de courant par la loi de Faraday avec J (A/cm^2) = n.F.Φ. Ce simple modèle induit les conditions d'optimisation possible pour obtenir une vitesse de transfert la plus grande.

Le flux maximum est obtenu (Figure 113 a) pour une saturation de sites à l'interface (1) et la désintercalation totale à l'interface (2) que l'on peut théoriquement réaliser en adaptant l'intensité et la stœchiométrie initiale de la membrane. La symétrie des phénomènes aux interfaces impose des fluctuations de concentrations identiques et opposées. Leur intensité spécifique maximale est donc une vitesse de réaction électrochimique réalisant pour une stœchiométrie maximale de y = 1 M^{2+} une intercalation de y = 0,5 M^{2+} à l'interface 1 et une désintercalation de 0,5 M^{2+} également à l'interface 2. Ce qui n'est possible que pour une jonction ayant une stœchiométrie correspondant à $M_{0,5}Mo_6X_8$ à l'équilibre sans électrolyse.

Un autre facteur favorise l'augmentation du flux, c'est l'épaisseur x qui devrait donc favorablement être la plus petite possible (Figure 113 b.). Ainsi par rapport à une pastille de l'ordre de 4 mm que nous utilisons actuellement il serait possible de gagner ainsi un facteur 100 sur une membrane de 40 µm ou 1000 pour 4 µm.

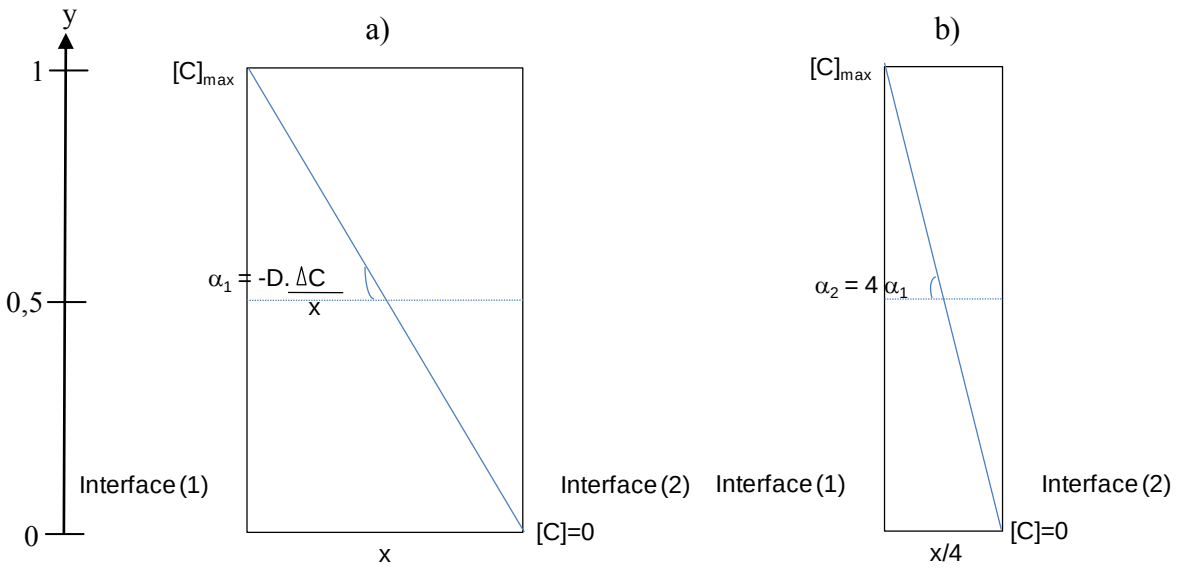


Figure 113 : Profil de concentration dans le modèle (a et b)

I.2 Le phénomène de migration

Le mode de transport par migration qui se développe au cours d'une électrolyse est lié à la présence d'un gradient de champ électrique ou de potentiel électrique. Le flux relatif au déplacement du cation dans ces conditions [120,140] est donné par la relation :

$$\Phi = \frac{-z.F}{RT}.D.C.\frac{\Delta E}{x}$$

Le flux du cation Φ ($mol.s^{-1}.cm^{-2}$) peut donc être simplement calculé connaissant la concentration dans la matrice et le potentiel de chaque interface. Le champ électrique est dans le cas de la JET unidirectionnel et correspond donc à ΔE/x (l'épaisseur). Dans une approche nettement primaire, le potentiel à prendre en compte de chaque interface est le potentiel mesuré dans chaque électrolyte en cours de travail d'électrolyse (transfert) par rapport aux électrodes de référence (identiques) dans chaque compartiment. C'est à l'aide de ce phénomène que nous pouvons envisager une exploitation expérimentale.

II. Application du modèle aux essais expérimentaux et discussion

Les coefficients de diffusion des cations mobiles dans ce type de matrice ont été mesurés par différentes techniques décrites précédemment.

Les mesures ont été réalisées pour les cations reconnus comme transférables par les différentes expérimentations (Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}) dans les deux matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8. Ayant les valeurs de coefficient de diffusion et les dimensions géométriques macroscopique de la jonction c'est-à-dire son épaisseur, il est ainsi possible de calculer pour chaque moteur (diffusion et migration) :

- le gradient de concentration
- le flux de cations
- la densité de courant correspondante

Pour le modèle, nous considérons que les phénomènes sont réalisés en régime stationnaire. Un régime est dit stationnaire lorsque ses paramètres sont indépendants du temps. Dans ce cas, cela signifie qu'un équilibre de diffusion s'est établi (Figure 114). Le flux de diffusion est fixé en tout point, quel que soit le moment. On peut alors écrire :

- $\frac{dC}{dt} = 0$
- $\frac{d^2C}{d^2x} = 0$ ce qui conduit à un profil linéaire C(x) = A.x + B

- et une réécriture de la première loi de Fick :

$$\phi = -D.\frac{\Delta C}{\Delta x}$$

où les Δ représentent les variations (globales) de concentration d'une interface à l'autre. D'où $\phi = -D.\frac{C_2-C_1}{x_2-x_1}$ dans la zone de diffusion. Cette simplification permettra de comprendre l'essentiel des phénomènes de diffusion et de migration.

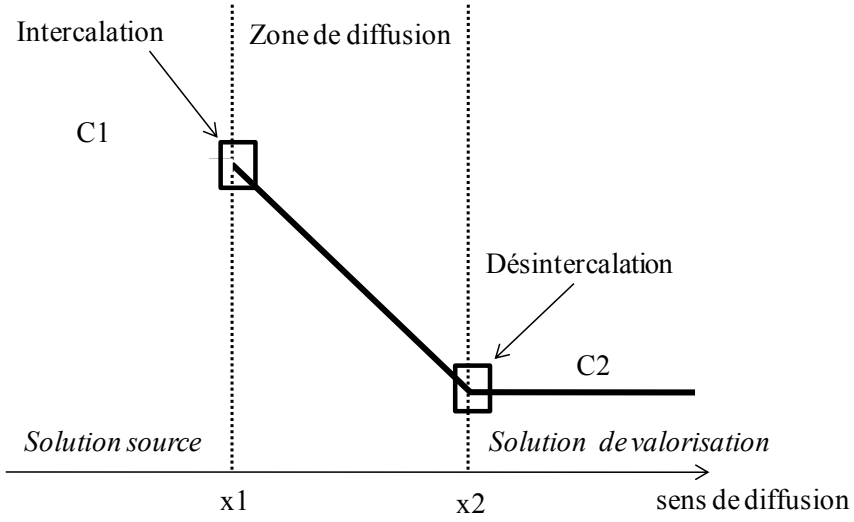


Figure 114 : Application de la diffusion à travers une membrane

II.1 Application du modèle de transfert basé sur la diffusion dans le gradient de concentration

Le gradient maximal induit le flux maximal et correspond à une concentration de stœchiométrie y/2 à l'équilibre porté à y =1 à l'interface d'intercalation et à 0 pour l'interface de désintercalation [120,123]. Soit un ΔC équivalent à une variation maximale de la stœchiométrie de y = 1 à y = 0. Ceci se traduit par une concentration maximale relative à $Co_1Mo_6S_8$ à l'interface 1 et de valeur nulle à l'interface 2.

Pour exprimer la concentration en cobalt par unité de volume dans le solide en supposant un solide rigoureusement compact on se réfère aux dimensions de la maille élémentaire

cristallographique d'un volume de 806 $Å^3$ établie sur trois motifs $CoMo_6S_8$. La concentration en Co^{2+} est donc de $3Co^{2+}$ par 806 $Å^3$ soit $6,17.10^{-3}$ mol.cm^{-3} à l'interface 1 et de 0 mol/cm^3 à l'interface 2. Pour une épaisseur de jonction de 4,4 mm et pour $\Delta C = 6,17.10^{-3}$ mol.cm^{-3} soit un gradient de concentration est égal à $14,02.10^{-3}$ mol.cm^{-3}. Avec un coefficient de diffusion de 10^{-9} cm²/s, on obtient le flux de diffusion :

$$\Phi_d = 10^{-9} \text{x } 14,02.10^{-3} = 14,02.10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}\text{.s}^{-1}$$

La loi de Faraday donne alors une densité de courant théorique de :

$$J = 2 \text{ x } 96500 \text{ x } 10^3 \text{ x } 14,02.10^{-12} = 2,70.10^{-3} \text{ mA.cm}^{-2}$$

Le simple modèle proposé montre que la densité de courant maximale calculée est inférieure à la valeur de 1,63 mA/cm² établi expérimentalement.

II.2 Application d'un modèle de transfert basé sur la migration dans un gradient de champ électrique

On peut supposer que dans le cas d'une jonction sous forme de disque, chaque interface en fonctionnement est assujettie à un potentiel dans chaque relation i = f(E). Dans ce cas, on admettrait qu'une différence de potentiel ΔE dans l'épaisseur x du disque serait accessible par les valeurs enregistrées de chaque potentiel d'interface par rapport aux électrodes de référence situées dans chaque compartiment. On négligerait de manière logique les chutes ohmiques dans chaque compartiment. Cette différence de potentiel serait donc à l'origine de la mise en place d'un champ électrique dans le disque champ unidirectionnel sur l'épaisseur de la pastille $\Delta E/x$ [120,121,123,140]. Le flux des ions cobalt (compensé par celui des électrons sur les clusters) s'exprime selon :

$$\Phi = \frac{-z.F}{RT}.D.C.\frac{\Delta E}{x}$$

avec une épaisseur expérimentale de 0,44 cm, un coefficient de diffusion de 10^{-9} cm²/s, une concentration initiale de $3,08.10^{-3}$ mol.cm^{-3} (ceci pour une stœchiométrie y égale à 0,5), z = 2 et ΔE de l'ordre de - 0,4 V/ECS, valeur expérimentale relevée sur une JET, en fonctionnement en densité de courant maximale de 1,63 mA/cm², elle-même résultat d'un relevé expérimental, nous avons un flux de $2,16.10^{-10}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}.

On aurait alors une densité de courant :

$$J = 2{,}16.10^{-10} \,.\, 2 \,.\, 96500 \,.\, 10^{3} = 41{,}72.\, 10^{-3} mA.cm^{-2}$$

ou même $81.10^{-3} mA.cm^{-2}$ en admettant que la concentration maximale est de $Co_1Mo_6S_8$. Ce type de valeur est très faible face à la limite expérimentale trouvée (1,63 mA/cm²). On peut en déduire qu'un modèle basé sur un phénomène de migration dans le gradient de champ électrique ne semble peut être pas représentatif des phénomènes expérimentaux obtenus. Il faut remarquer que sur cette modélisation primaire, le flux de migration se développerait en sens inverse du flux de transport de cation constaté.

III. Approfondissement du modèle de diffusion pour un régime non stationnaire

La détermination expérimentale des coefficients de diffusion dans les matrices polycristallines a permis d'étayer un modèle élémentaire sur le mécanisme du transfert d'ion dans une JET. Un modèle général d'insertion électrochimique dans les matériaux solides a été établi par M. Armand [141]. Dans les solides, le transport peut s'effectuer de plusieurs manières différentes. Dans notre cas nous avons choisi deux types de mécanismes de transport, les plus adéquats avec notre système d'étude, c'est-à-dire à une intercalation simple d'un seul cation et à une intercalation complexe de plusieurs cations (2 voire plus) que l'on peut distinguer:

- le mécanisme interstitiel direct correspond au passage d'un ion M^{n+} d'un site interstitiel du réseau à un site interstitiel voisin vide.
- le mécanisme interstitiel indirect : dans ce $2^{ème}$ cas l'ion en position interstitielle chasse dans un site interstitiel libre voisin un ion de même nature situé sur un site normal.

Ce type de mécanisme est utilisé par exemple pour expliquer le déplacement de l'argent dans des halogénures. Ce dernier point, nous a beaucoup inspiré dans le choix de ces mécanismes pour expliquer le phénomène de diffusion des cations dans les structures Mo_6X_8 (X = S, Se). Ce modèle général repose sur l'hypothèse considérant l'insertion de l'espèce M comme une solution d'ions et d'électrons dans la structure d'accueil. Nous envisageons ainsi d'appliquer ce modèle

simpliste à l'intercalation de cations M^{n+} (Co, Ni, Cd, Zn, Mn, Fe, Cu) dans les chalcogènures à clusters de molybdène.

L'approche thermodynamique développée par de nombreux travaux sur l'insertion électrochimique [123] considère que le phénomène d'intercalation est une réaction de dissolution des espèces dissociées (ions et électrons) dans le composé solide, et introduit la notion de sites disponibles. Cette approche peut être utilisée dans notre cas.

On supposera ainsi dans le modèle proposé que la conductivité du matériau d'insertion est élevée pour que le potentiel électrique intérieur qui varie avec le taux d'insertion, reste uniforme dans l'ensemble du réseau hôte.

La réaction globale réalisée au cours de l'insertion du cation dans la matrice Mo_6X_8 est la suivante :

$$M^{n+} + Mo_6X_8 + ne^- \longrightarrow M_yMo_6X_8$$

Ainsi cette réaction électrochimique fait intervenir plusieurs processus différents :

- a) transfert des électrons dans le réseau hôte
- b) transport des ions M^{n+} dans l'électrolyte
- c) transfert des ions M^{n+} de l'électrolyte vers la matrice Mo_6X_8
- d) transport des ions M^{n+} dans le réseau

La diffusion électrochimique des électrons avec la matrice solide Mo_6X_8 est négligeable par rapport aux autres processus relatifs aux ions insérés. Donc les processus limitants sont bien ceux correspondant à la diffusion des ions b), c) et d). Pour simplifier ce modèle, nous considérons que l'électrolyte est un bon conducteur ionique par les ions M^{n+} (exemple du cation Co^{2+}), ainsi le processus b) peut également être négligé. Nous envisageons donc que la réaction d'insertion du cation est contrôlée par le transport de matière dans la matrice compacte ou solide Mo_6X_8 processus d), et par le transfert des ions M^{n+} entre le réseau hôte et l'électrolyte processus c).

Considérant que le réseau hôte Mo_6X_8 est un bon conducteur électronique, il est possible d'envisager que le potentiel électrique ou le champ électrique soit constant. Ainsi le transport des ions a lieu seulement ou uniquement par un phénomène de diffusion chimique, le flux d'ions résulte donc d'un gradient de concentration au sein de la JET.

En remarquant que la progression des ions résulte d'un transfert de matière d'un endroit à un autre, il résulte qu'en tout point la concentration évolue avec le temps. Ce phénomène est

exprimé par la deuxième loi de Fick qui nous fournit une relation entre la variation temporelle et la variation spatiale :

$$\frac{dC}{dt} = D.\frac{d^2C}{d^2t}$$

L'hypothèse simplificatrice d'être en régime stationnaire peut être remise en cause en choisissant de prendre en compte un régime dépendant du temps. Dans ce cas, cela signifie que l'équilibre de diffusion s'établit quand la concentration est à une valeur fixe, dépendant de la position (l'épaisseur) et de l'instant (temps).

En tenant compte de cette approche plus complexe, nous effectuons une estimation des temps nécessaires à l'insertion du cation pour le modèle de diffusion à travers une pastille compacte d'épaisseur e= 0,44 cm. Pour traiter ce modèle, nous reportons aux première et deuxième lois de Fick. Cette dernière relation dérive de la première loi de Fick, elle consiste en la variation de la concentration qui est donnée par la différence entre le flux entrant et sortant d'un élément d'épaisseur dx. Dans notre cas ceci correspond à Q_t et Q_∞. Ainsi l'expression générale reliant le temps aux taux d'insertion [60,120] qui en découle est la suivante :

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi 2} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{l^2} Dt\right]$$

avec :

l = 2 e avec e : épaisseur 0,44 cm

D : coefficient de diffusion des cations, pour les calculs D= 10^{-9} cm²/s à l'instant où tous les sites de surface sont occupés.

t : temps nécessaire pour insérer une quantité d'ions

Q_t : quantité de sites occupés au bout d'un temps t = quantité d'ions insérés

Q_∞ : quantité de sites occupés après un temps infiniment long = quantité maximale d'ions insérés.

$\frac{Q_t}{Q_\infty}$: taux d'insertion

n : nombre d'électrons échangés

Modèle : Diffusion à travers une pastille d'épaisseur x		
Taux d'insertion Q_t/Q_∞	Temps nécessaires (s)	Densité de courant (mA/cm²)
99.10^{-2}	89377	3,20
$99{,}9.10^{-2}$	140180	2,04

Tableau 31 : Estimation des temps d'insertion et des densités de courant pour le modèle de diffusion choisi

Les densités de courant calculées à l'aide de ce modèle (Tableau 31) sont cohérentes avec les temps d'insertion du cobalt dans la structure Mo_6S_8 HP observés expérimentalement.
Il doit dans le cas du fonctionnement en transfert de la JET de considérer un raisonnement symétrique pour la désintercalation avec par conséquent des valeurs de densité de courant de désinsertion optimisée à des valeurs identiques. Les densités de courant estimées dans ce dernier modèle sont donc les valeurs optimales pour réaliser les vitesses maximales du transfert ($\approx 10^{-4}$ mol/h/cm²). Le processus diffusionel moteur est donc uniquement lié à un seul paramètre influent : l'épaisseur de la jonction plus celle-ci sera faible plus la vitesse de transfert sera grande.

IV. Conclusion

En exploitant les valeurs concordantes des coefficients de diffusion des différents cations mesurés dans les matériaux de jonction, le développement abouti à proposer un modèle de fonctionnement du processus de transfert reposant sur un phénomène unique de diffusion. Une première démarche fondée uniquement sur un régime stationnaire est complétée par une approche engageant un régime non stationnaire. Ce dernier repose sur un phénomène unique de diffusion utilisant les équations différentielles des lois de Fick en régime non stationnaire pour décrire la diffusion des cations dans la structure, de dé terminer les temps d'insertion et les densités de courants. Les résultats chiffrés de ces démarches sont en bon accord avec les relevés expérimentaux des densités maximales possibles. Il ressort que l'optimisation des vitesses de transfert passe essentiellement par une diminution des épaisseurs des jonctions. C'est un défi technique qui doit donc être relevé par la recherche d'une nouvelle technologie d'élaboration de JET minces.

CHAPITRE 6

Elaboration de JET minces, Optimisation de la vitesse du transfert

L'optimisation de la vitesse de transfert des cations passe par des jonctions d'épaisseurs les plus faibles possibles. Elles doivent cependant garder leurs caractéristiques d'étanchéité, de tenue mécanique pour leur mise en place et bien sûr assurer leur capacité à l'intercalation réversible des interfaces électrochimiques.

Le principe retenu pour résoudre cette difficulté technologique est la réalisation d'un film suffisamment compact pour assurer l'étanchéité sur un support poreux, de manière à assurer la tenue mécanique de la jonction et de sa mise en fonction sur le même mode que les pastilles massives.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration de Jonctions Electrochimiques de Transfert minces. Une deuxième partie s'attachera à en vérifier les caractéristiques et les performances.

1ère Partie : Elaboration de JETs minces

Dans un premier temps, il a été envisagé l'amincissement des disques épais de synthèse HP mais face à l'échec dans la tenue mécanique, nous nous sommes tournés vers d'autres protocoles d'élaboration de JET minces. Différents supports et différents procédés ont été testés.

Un protocole de réalisation de JET mince est la formation d'un film étanche, polycristallin de Mo_6X_8 sur un support inactif et rigide mais développant une porosité élevée. L'ensemble composite film-support poreux permet le contact direct du film en surface avec l'électrolyte source et se trouve également porté en interface de désintercalation avec l'électrolyte de valorisation situé dans les pores.

I. Percolation de cristallites

En synthèse Hot pressing, nous sommes limités par l'épaisseur de la pastille compacte. L'épaisseur minimale est de l'ordre de 2 mm, en dessous de cette limite la pastille est très fragile car la tenue mécanique de la pastille est très faible. C'est dans la perspective de diminuer l'épaisseur de la matrice Mo_6X_8, que nous avons tenté d'effectuer une percolation de poudres sur

des supports commerciaux destinés à la filtration : filtres en fibre de verre, fibre de quartz retenus en vue d'éventuels traitements thermiques, alumine poreuse.

Une première méthode consiste à préparer une suspension de Mo_6X_8 dans de l'eau puis d'opérer une étape de filtration sur les différents types de membranes. L'ensemble membrane + dépôt sont mis à sécher à l'étuve durant 2 heures. Les dépôts de Mo_6S_8 semblent compacts et adhérents avec un bon pouvoir conducteur, mais les tests d'étanchéité se sont révélés désastreux.

Une deuxième tentative est d'utiliser une technique avec pressage. Cette méthode consiste après filtration sur membrane poreuse, en un dépôt de poudre de Mo_6S_8 puis de la soumettre à un pressage de 1 tonne durant 10 min. Dans ces conditions, le dépôt n'était pas adhérent et avait lui-même une tenue mécanique insuffisante.

Une troisième tentative de méthode de fabrication de JET mince a été effectuée. Elle repose sur un frottement mécanique de la membrane poreuse sur une fine couche de poudre Mo_6S_8. La pastille de Mo_6S_8 sur ce support ainsi obtenue possède un dépôt adhérent. Cependant le contact électrique n'est plus réalisé.

De ces trois méthodes, il en ressort que la réalisation de JET mince demande un compromis entre l'étanchéité, l'adhérence du dépôt Mo_6S_8 et la tenue mécanique de la jonction.

A partir de cette approche préliminaire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de supports poreux plus résistants que ceux utilisés auparavant.

II. Protocole de films compacts de Mo_6X_8 (X= S, Se) sur pastilles poreuses

II.1 Préparation ou réalisation du support poreux

Un support poreux est d'abord réalisé selon le protocole décrit par les travaux de Garcia-Gabaldon et al [142]. Il s'agit de la fabrication de membranes céramiques à base de kaolin et d'alumine développant une porosité modulable pour leur application en tant que membrane de séparation en électrochimie.

Le protocole est le suivant :

Dans un premier temps un mélange prévu pour 5 g de matériau est constitué de :

- 2,52 g de Kaolin (silicate d'aluminium hydraté $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, société CERADEL)
- 3,80 g d'Alumine Al_2O_3 (CERADEL)
- 1 g de fécule de pomme de terre Bloch commercial

Le mélange des poudres est homogénéisé dans un mortier en porcelaine puis mouillé avec un volume minimal d'acétone pour éviter la formation d'agrégats. La déshydratation complète du mélange. Ce mélange est séché à l'air libre durant toute nuit. La poudre obtenue est ensuite rebroyée manuellement au mortier durant 10 min puis par fraction elle est mise en forme de pastille par pressage dans une matrice de 25 mm de diamètre sous une pression de 2 tonnes pendant 5 min. Les pastilles compactées forment un disque de 1 mm d'épaisseur. Les échantillons sont soumis à deux traitements thermiques successifs.

Un premier chauffage à 300°C permet l'oxydation à l'air de la fécule de pomme de terre. Ce liant organique est éliminé en 1 heure et crée ainsi la porosité. Un traitement supplémentaire à 1100°C durant 24 à 30 heures permet d'assurer une tenue mécanique satisfaisante. Après ce traitement thermique, nous obtenons des disques de 24 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. La surface est de 4,5 cm².

La texture des pastilles frittées a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation MEB montre que les grains possèdent une taille moyenne de l'ordre de 56,5 µm et présentent une forme plus ou moins sphérique (Figure 115). On observe que l'échantillon est bien poreux, avec une porosité repartie régulièrement.

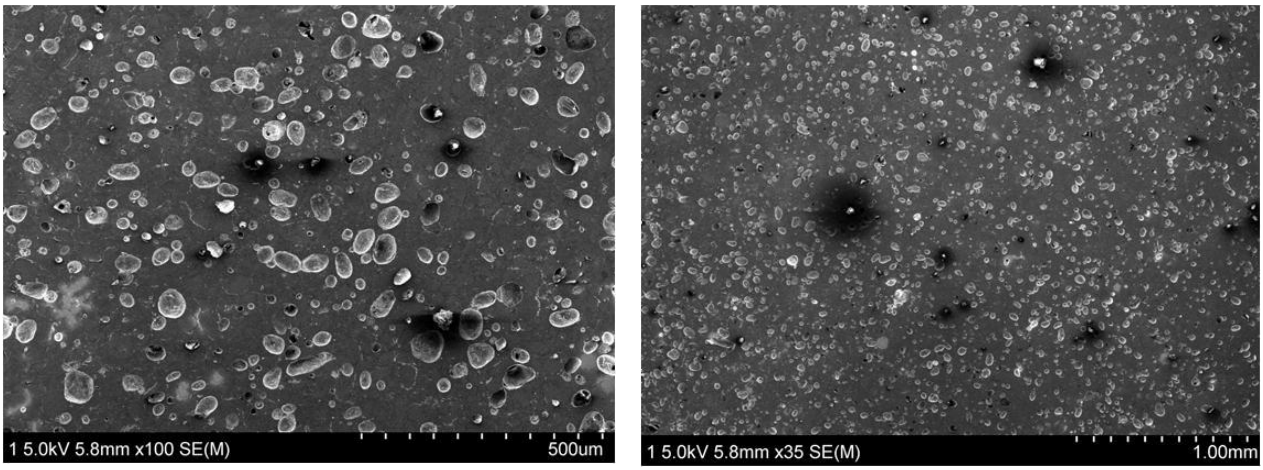


Figure 115 : Photographies de la pastille poreuse vierge obtenues par MEB

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur la pastille poreuse (Figure 116). Le spectre enregistré montre l'absence d'impureté cristallisée ainsi que la formation de deux phases :

- Alumine
- Mullite

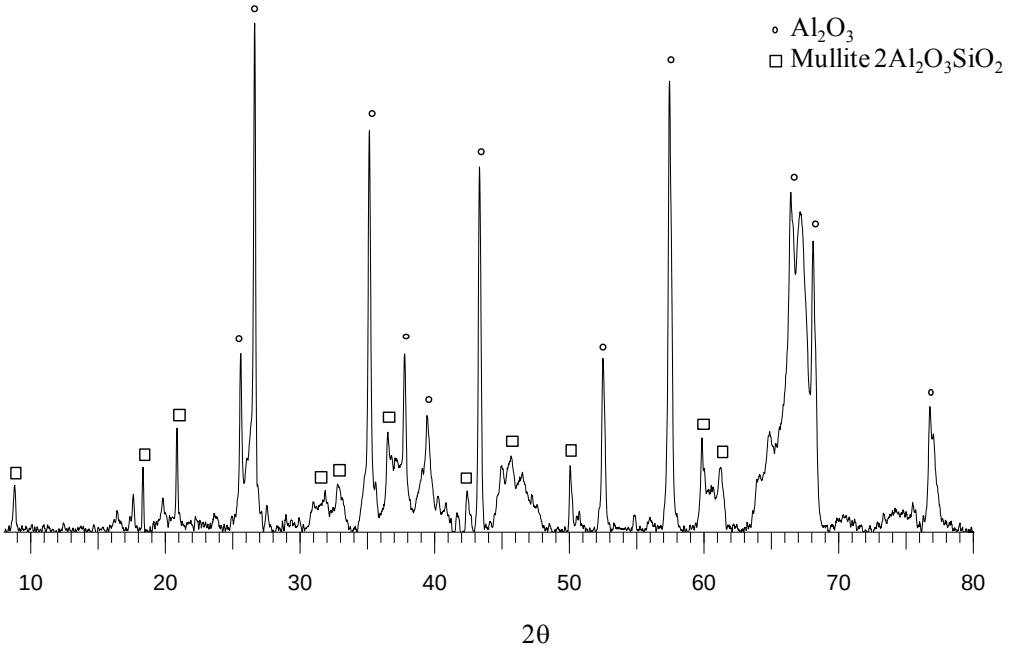


Figure 116 : Cliché de diffraction caractéristique obtenu pour les pastilles poreuses

L'évaluation de la porosité de la pastille a été testée à l'aide de papier pH et d'acide nitrique HNO_3 de la manière suivante représentée sur le schéma (Figure 117) :

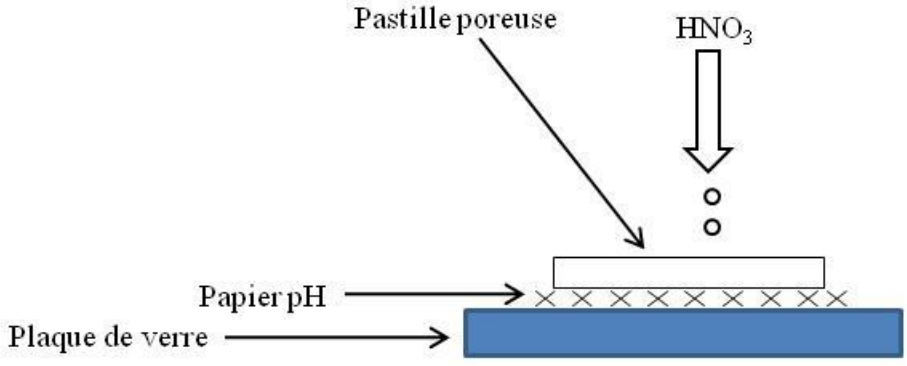


Figure 117 : Schéma du test de porosité

Ce test a permis de confirmer une bonne porosité de la pastille.

II.2 Elaboration de films couvrants de Mo_6X_8 (X= S,Se)

Après avoir réalisé les pastilles poreuses, nous avons passé à la deuxième étape du protocole qui consiste à déposer sur une face de la pastille un dépôt couvrant uniforme de Mo_6X_8.
L'électrode de travail est préparée à partir du composé Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8 qui constitue la masse active et de poly(fluorure de vinylidène) PVDF (99%, Aldrich) qui joue le rôle de liant [127,129]. Une suspension constituée de 95% de phases de Chevrel et 5% de PVDF est formée dans de la 1-méthyl-2-pyrrolidone NMP (99%, Acros Organics) avec une agitation durant 2 heures.

- Elaboration de la jonction :

A l'aide d'une pipette pasteur, on place quelques gouttes de la suspension de Mo_6S_8 NMP-PVDF sur la surface du disque de support poreux pour recouvrir le plus uniformément toute la surface. Ensuite l'ensemble est mis à l'étuve pendant 1h pour éliminer le solvant NMP. Dans ces conditions le film de Mo_6S_8 ou Mo_6Se_8 résultant est adhérent à la surface du disque avec des épaisseurs de l'ordre de 80 µm. De plus les tests d'étanchéités confirment la bonne occlusion des pores du disque poreux. Des tests de conductance électrique démontrent un bon contact électrique entre les grains. Pour confirmer la bonne homogénéité du dépôt effectué, nous avons observé la texture au microscope électronique à balayage (MEB). On observe que le dépôt est bien couvrant et homogène (Figure 118).

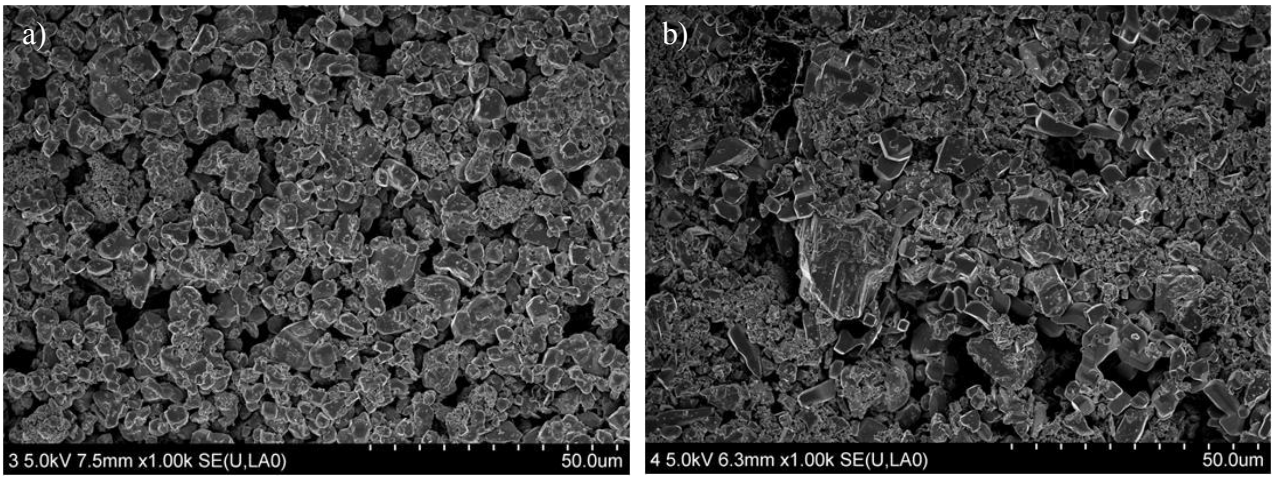


Figure 118 : Photographies des pastilles poreuses avec le dépôt de Mo_6X_8 obtenues par MEB a) Mo_6S_8, b) Mo_6Se_8

Il est alors possible d'utiliser cet ensemble en double cellule pour des études de transfert. Pour suivre les potentiels d'interface, il est nécessaire de mettre en place un contact électrique autour de la pastille à l'aide de laque de graphite. On badigeonne le contour de la pastille et on déborde sur la face du dépôt (Figure 119). La mise en place de cette JET est alors identique à celui des JET massives comme indiqué dans le chapitre 3.

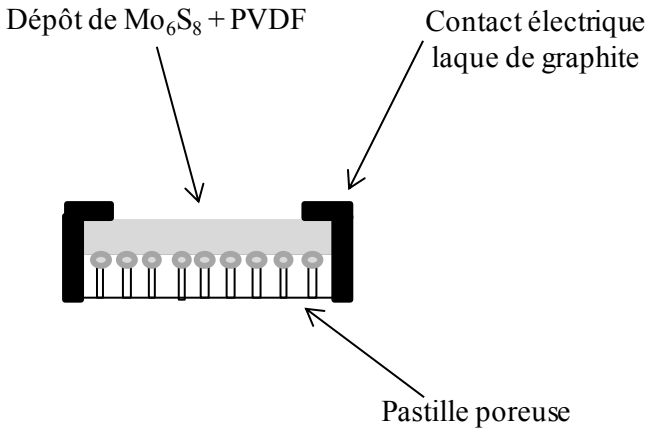


Figure 119 : Pastille poreuse montée en électrode de travail ou en jonction électrochimique de transfert

III. Conclusion

Par ce procédé original et simple, de coût réduit, il est possible de réaliser des JET composites présentent une épaisseur de matériau actif de 50 à 100 µm et développant des caractéristiques d'étanchéité adaptées au processus de transfert.

Ayant obtenu des résultats optimaux concernant le protocole de dépôt de Mo_6X_8 sur les pastilles poreuses, nous avons effectué le transfert de cations à l'aide de ces pastilles poreuses.

2ème Partie : Tests et contrôles du transfert sur les JETs minces

De la même manière que pour les pastilles massives en Hot pressing (épaisseur comprise entre 2 et 5 mm), nous avons effectué tout d'abord une étude analytique pour vérifier la réactivité des phases à clusters de molybdène sur ce type de support, ensuite nous avons passé à l'étude du protocole de transfert de cation d'un compartiment à l'autre à l'aide de cette JET mince (= pastille poreuse Mo_6X_8 avec X= S, Se).

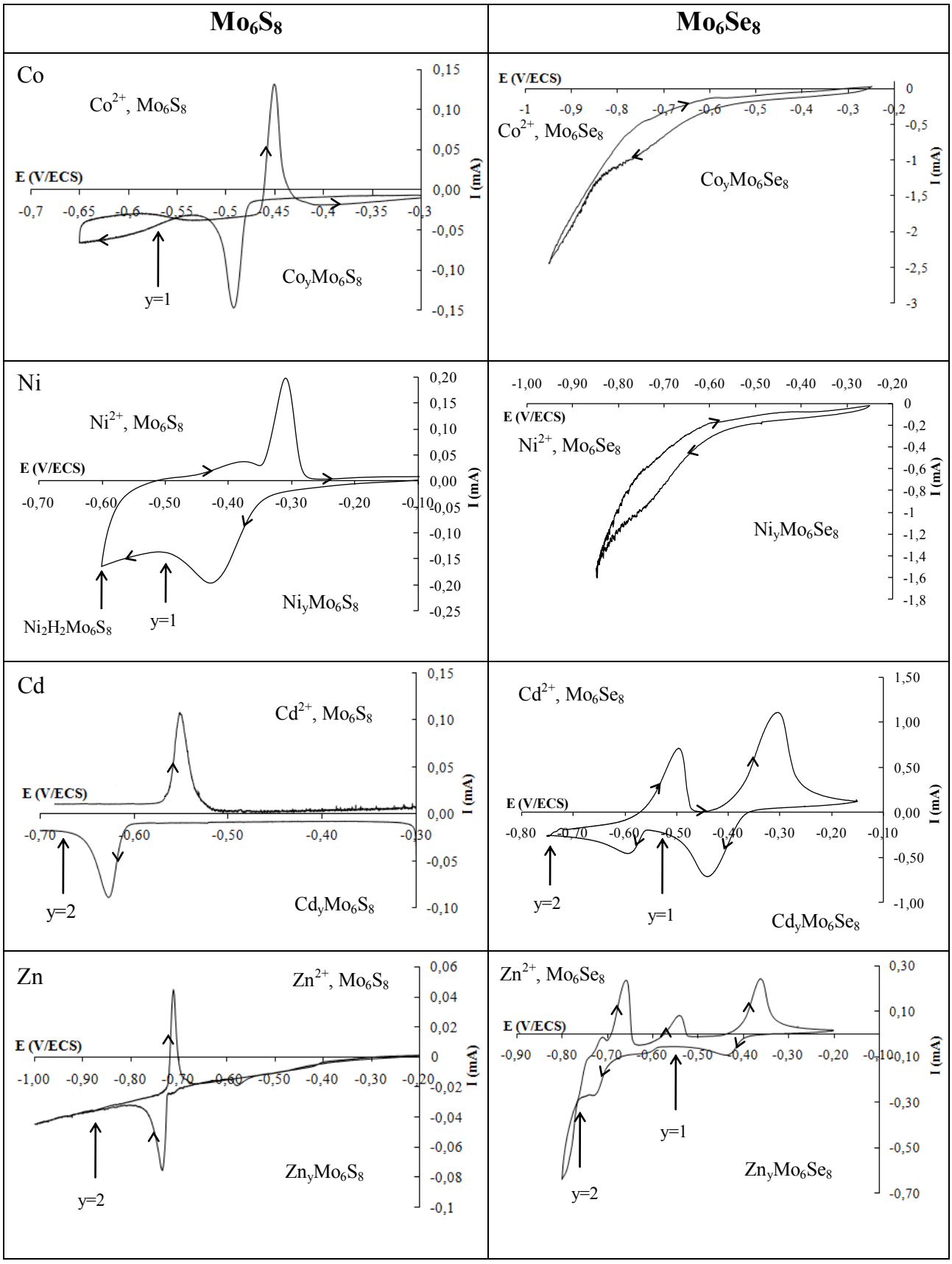
I. Comportement spécifique de différents cations

I.1 Etude analytique préliminaire

Avant même d'étudier le protocole de transfert de cations M^{2+} à travers la pastille poreuse Mo_6X_8, la définition électrochimique du système M^{2+}, $Mo_6X_8/M_yMo_6X_8$ a été systématiquement vérifiée. Le travail préliminaire consiste en une étude analytique qui suit expérimentalement la réaction observé sur les courbes i = f (E) pour les deux matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8. De la même manière que pour les pastilles compactes et le procédé d'électrode à lit de cristallites [60,102], nous avons tracé les voltampérogrammes des différents cations en utilisant directement la pastille poreuse Mo_6X_8 (X = S, Se).

Les voltampérogrammes obtenus Figure 120 représentent le comportement électrochimique des pastilles poreuses (matrices) Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 dans diverses solutions aqueuses (0,1 M $NiSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$). Les signaux montrent des processus réversibles d'intercalation généralement en une ou plusieurs étapes successives. Nous constatons aussi que les signaux sont bien définis et ne s'étalent pas sur l'échelle des potentiels, la diffusion des cations dans les canaux est donc rapide. De plus, nous notons que les potentiels d'intercalation et de désintercalation coïncident avec ceux obtenus pour les échantillons Mo_6X_8 HP. Les comportements sont tout à fait identiques pour tous les cations.

De ces résultats, le transfert sélectif entre les divers cations Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} a été étudié.


Mo6S8
Mo6Se8
Co
Co2+, Mo6S8
E (V/ECS)
-0,7 -0,65 -0,6 -0,55 -0,5 -0,45 -0,4 -0,35 -0,3
I (mA)
0,15 0,10 0,05 0,00 -0,05 -0,10 -0,15
y=1
CoyMo6S8
E (V/ECS)
-1 -0,9 -0,8 -0,7 -0,6 -0,5 -0,4 -0,3 -0,2
Co2+, Mo6Se8
CoyMo6Se8
I (mA)
0 -0,5 -1 -1,5 -2 -2,5 -3
Ni
Ni2+, Mo6S8
E (V/ECS)
-0,70 -0,60 -0,50 -0,40 -0,30 -0,20 -0,10
I (mA)
0,20 0,15 0,10 0,05 0,00 -0,05 -0,10 -0,15 -0,20 -0,25
Ni2H2Mo6S8
y=1
NiyMo6S8
-1,00 -0,90 -0,80 -0,70 -0,60 -0,50 -0,40 -0,30 -0,20
E (V/ECS)
Ni2+, Mo6Se8
NiyMo6Se8
I (mA)
0 -0,2 -0,4 -0,6 -0,8 -1 -1,2 -1,4 -1,6 -1,8
Cd
Cd2+, Mo6S8
E (V/ECS)
-0,70 -0,60 -0,50 -0,40 -0,30
I (mA)
0,15 0,10 0,05 0,00 -0,05 -0,10
y=2
CdyMo6S8
Cd2+, Mo6Se8
E (V/ECS)
-0,80 -0,70 -0,60 -0,50 -0,40 -0,30 -0,20 -0,10
I (mA)
1,50 1,00 0,50 0,00 -0,50 -1,00
y=2
y=1
CdyMo6Se8
Zn
Zn2+, Mo6S8
E (V/ECS)
-1,00 -0,90 -0,80 -0,70 -0,60 -0,50 -0,40 -0,30 -0,20
I (mA)
0,06 0,04 0,02 0 -0,02 -0,04 -0,06 -0,08 -0,1
y=2
ZnyMo6S8
Zn2+, Mo6Se8
E (V/ECS)
-0,90 -0,80 -0,70 -0,60 -0,50 -0,40 -0,30 -0,20 -0,10
I (mA)
0,30 0,10 -0,10 -0,30 -0,50 -0,70
y=1
y=2
ZnyMo6Se8

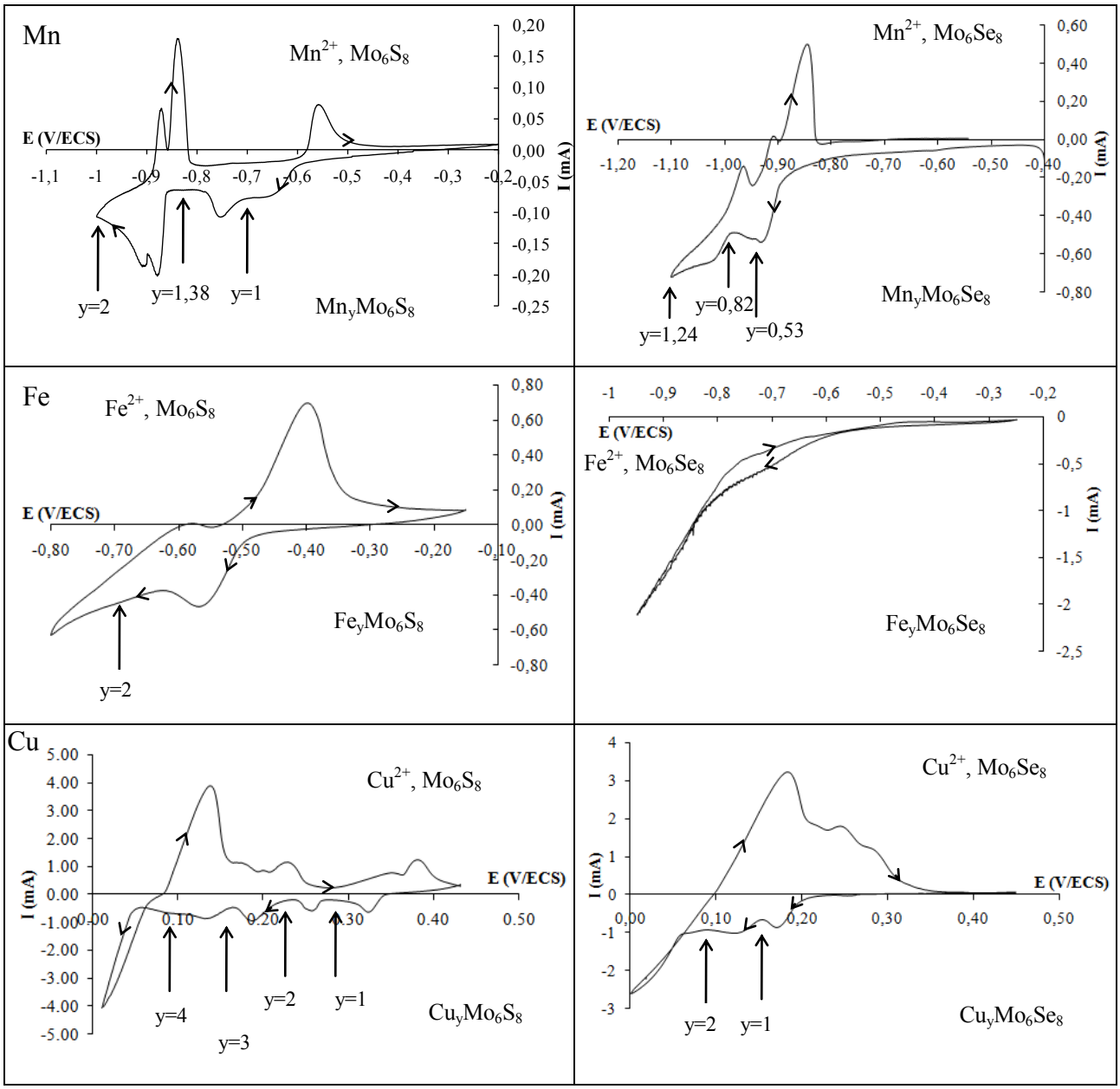


Figure 120 : Voltampérogrammes des systèmes M^{n+}, $Mo_6S_8/M_xMo_6S_8$ et M^{n+}, $Mo_6Se_8/M_xMo_6Se_8$. Electrode de réference: ECS, électrolyte: Na_2SO_4 (0,1M), $[M^{n+}]$ = MSO_4 0,1M, température= 20°C, vitesse de balayage = 10 mV/min.

I.2 Transfert électrochimique des différents cations sur JET minces

Le transfert de cation entre l'électrolyte source (solution de cation M^{2+} 0,1 M) vers le compartiment 2 (électrolyte de valorisation 0,1 M Na_2SO_4) a été étudié pour les différentes JET minces sur support poreux (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8) et à différentes densités de courant. L'étude s'est attachée à vérifier les rendements faradiques des transferts et aux conditions limites pour des pastilles poreuses de Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 et évaluer la nouvelle limite de densité de courant. Le protocole des opérations de transfert repose sur un conditionnement préalable avec une quantité de cation intercalé estimé à partir de la masse Mo_6X_8 déposé pour ici aussi une stœchiométrie de $M_{y/2}Mo_6X_8$.

I.2.1 Densité de courant limite en fonction de la nature du cation

Au cours des expérimentations, le potentiel de l'interface de désintercalation (compartiment 2) a été mesuré à partir d'électrode de référence. La Figure 121 représente la variation du potentiel de l'interface pour chaque cation dans les deux matrices (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8) en fonction de la densité de courant.

On note que les potentiels de l'interface 2 désintercalation sont situés dans la gamme de désinsertion de cations. On peut ainsi distinguer deux domaines. Dans le premier domaine pour des densités de courant faibles (< 4,5 mA/cm²), la différence de potentiel entre les deux interfaces est imposée par la position des signaux déterminés dans l'étude analytique. Les densités de courant appliquées correspondent aux vitesses de transfert des cations c'est-à-dire consacrées aux phénomènes d'intercalation et de désinterclation avec un rendement faradique d'environ 100%.

Le second domaine (à forte densité de courant supérieur à 7 mA/cm²), des réactions supplémentaires apparaissent ou se produisent ce qui implique une diminution du rendement de transfert des cations. De manière logique le potentiel de l'interface 2 croît progressivement vers des positives jusqu'à atteindre pour une densité de courant de 7 mA/cm² le domaine de dégradation oxydante de la matrice situé à + 0,400 V/ECS. Pour préserver les pastilles poreuses Mo_6X_8 ou le réseau hôte et empêcher l'oxydation, il est alors nécessaire de ne pas dépasser la densité de courant limite afin d'éviter des potentiels supérieur à 0,400 V/ECS pendant le

processus de désinsertion à l'interface 2. Ainsi il faut travailler à des densités de courant inférieures à 7 mA/cm². De plus on peut constater le cas particulier des cations Fe, Co, Ni dans la matrice Mo_6Se_8 où la limite de la densité de courant est obtenue plus tôt vers 2 mA/cm². Ainsi le contrôle des potentiels aux interfaces s'avèrent ici aussi être un outil important pour suivre le transfert de cation.

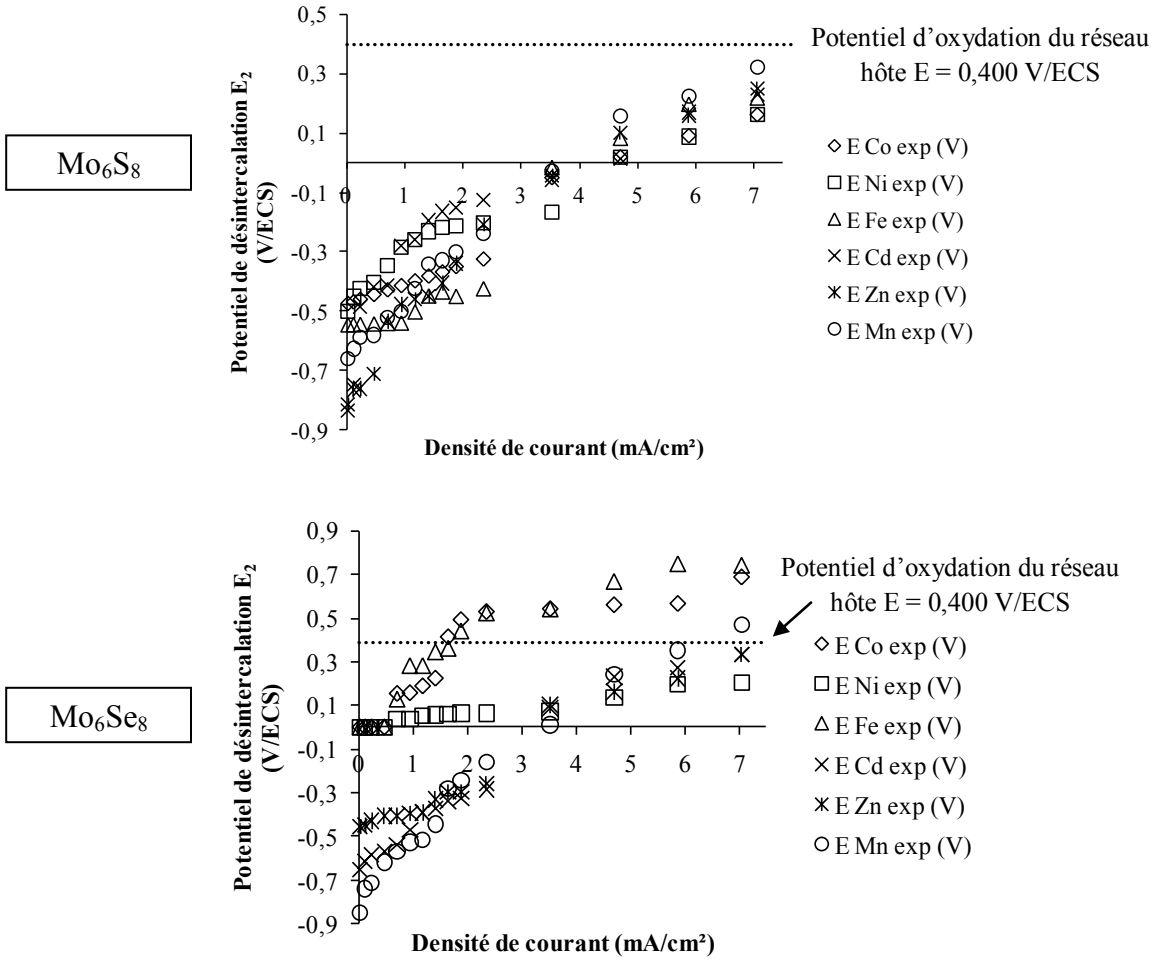


Figure 121 : Variation du potentiel de désintercalation de tous les cations à différentes densités de courant pour les deux matrices (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8)

A partir de cette étude, on constate que la densité de courant limite pour les pastilles poreuses (7 mA/cm²) est plus importante que celle évaluée pour les pastilles compactes (1,6 mA/cm²). Ainsi les JET de faible épaisseur permettent des vitesses de transfert plus importantes, mais aussi d'imposer des densités de courant supérieures.

Le tableau récapitulatif (Tableau 32) des résultats obtenus pour les différents cations et les différentes matrices est observé ci-dessous :

Mo_6S_8		Co	Ni	Cd	Zn	Mn
Pastille poreuse Mo_6S_8 PVDF Epaisseur < 0,1mm S= 4,5 cm²	Rendement Faradique (%)	98	90	98	96	92
	Densité de courant limite (mA/cm²)	7	7	7	7	7
Pastille massive HP Mo_6S_8 Epaisseur 2 mm S= 4,5 cm²	Rendement Faradique (%)	99	98	99	99	97
	Densité de courant limite (mA/cm²)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

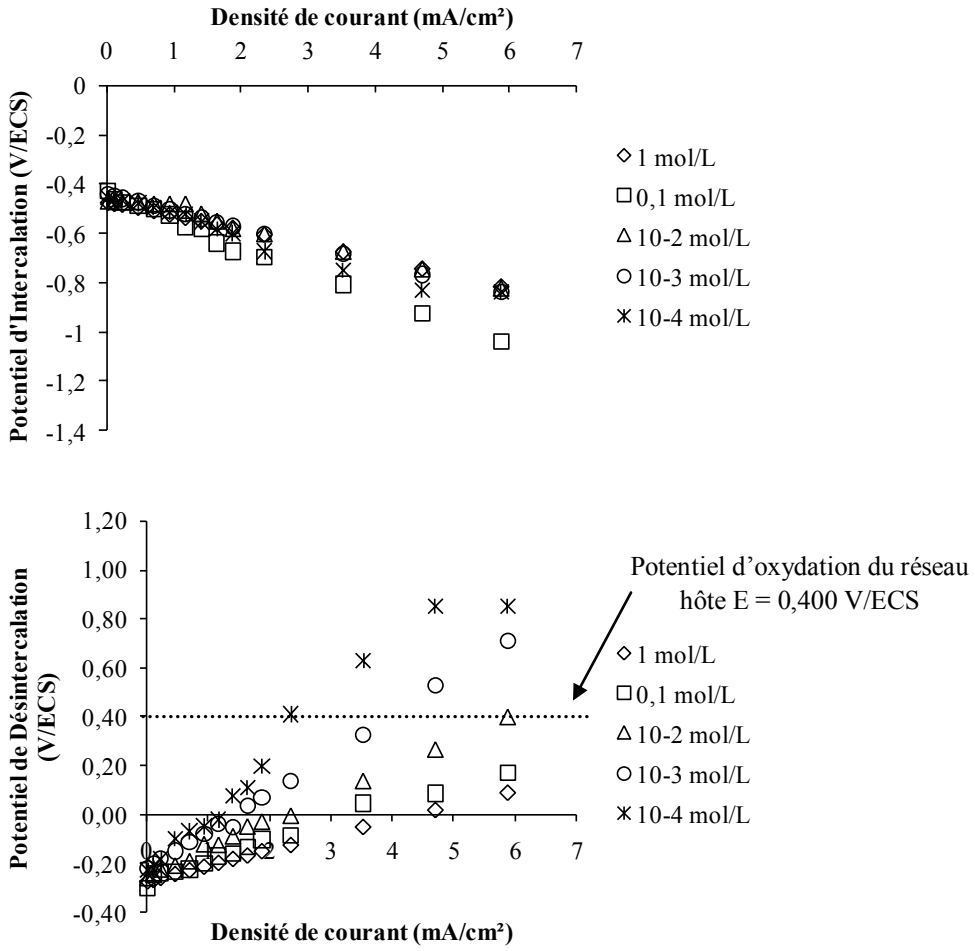
Mo_6Se_8		Co	Ni	Cd	Zn	Mn
Pastille poreuse Mo_6Se_8 PVDF Epaisseur < 0,1 mm S= 4,5 cm²	Rendement Faradique (%)	Pas de transfert	Pas de transfert	99	97	94
	Densité de courant limite (mA/cm²)	Pas de transfert	Pas de transfert	7	7	7
Pastille massive HP Mo_6Se_8 Epaisseur 2 mm S= 4,5 cm²	Rendement Faradique (%)	Pas de transfert	Pas de transfert	99	98	96
	Densité de courant limite (mA/cm²)	Pas de transfert	Pas de transfert	1,6	1,6	1,6

Tableau 32 : Rendement faradique de transfert et densité de courant limite du transfert de différents cations pour les pastilles massives et poreuses (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8)

De manière identique aux résultats sur les pastilles compactes, les caractérisations de DRX des JET minces montrent que le stade $M_{y/2}Mo_6X_8$ se maintient constant au cours des opérations de transfert. Pour les contrôles de stœchiométrie par fluorescence X, l'état de surface des JET minces n'est pas optimal pour accéder à des analyses quantitatives précises, seul un contrôle qualitatif de l'intercalation des cations a pu être effectué.

I.2.2 Effet de la concentration sur les conditions de transfert

L'étude s'est porté sur des solutions sources de cation Co^{2+} aux concentrations 1M, 0,1M, 10^{-2}M, 10^{-3}M, 10^{-4}M sur la matrice Mo_6S_8. Nous avons pratiqué un suivi des potentiels de chacune des interfaces et en fonction des densités de courant imposées pour chacune des solutions. La Figure 122 présente la variation des potentiels des interfaces d'intercalation (compartiment 1) et de désintercalation (compartiment 2) ainsi que le potentiel global à différentes densités de courant pour différentes concentrations.



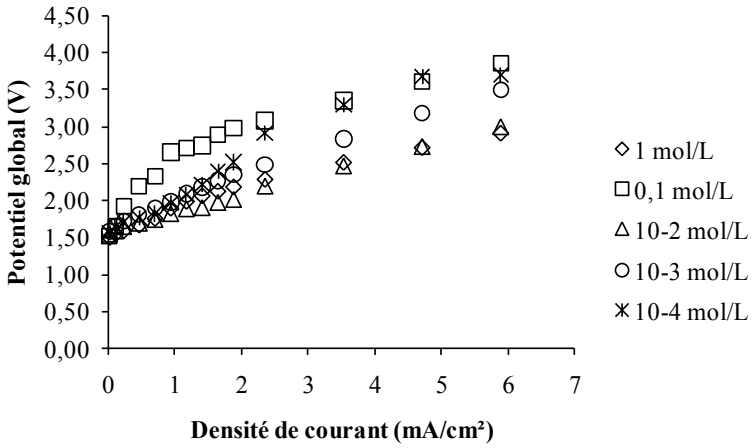


Figure 122 : Variation du potentiel d'intercalation, de désintercalation et le potentiel global à différentes densités de courant pour différentes concentrations pour le transfert de l'ion Co^{2+} avec la matrice Mo_6S_8.

La Figure 122 a) montre que les potentiels d'intercalation des différents cations décroissent jusqu'à atteindre une valeur de -1 V/ECS en fonction de la densité de courant et de la concentration. Ce constat est en accord avec l'effet attendu de l'application de la loi de NERNST [60] de manière tout à fait comparable aux résultats obtenus sur les JET massives. En ce qui concerne le potentiel pris par l'interface de désintercalation (Figure 122 b), l'évolution de ce dernier est conforme à l'effet d'augmentation de la densité de courant mais pour les concentrations faibles inférieures à 10^{-2}M le potentiel atteint le stade de dégradation du réseau hôte dés 3,5 mA/cm². Effectivement, la concentration de l'ion insérable influe sur le processus d'intercalation et de désintercalation du cation (pendant le transfert). Ce paramètre chimique peut être un phénomène limitatif au niveau du transport de matière pour l'insertion du cation. Ceci est tout à fait conforme à l'étude effectuée sur les pastilles compactes.

I.3 Rendement faradique de transfert

Durant l'opération de transfert électrochimique, des prélèvements dans le compartiment 2 sont effectués régulièrement pour suivre l'évolution de la quantité du cation transférée en fonction du temps et pour chaque densité de courant appliquée. A partir des résultats obtenus par le dosage

(compartiment 2, SAA) et du nombre de coulomb engagés à chaque prélèvement, nous pouvons ainsi évaluer l'influence de la densité de courant sur la vitesse et le rendement de transfert du cation d'un compartiment à l'autre. On constate de la même manière que pour les pastilles compactes que la quantité de cations transférée est proportionnelle au temps et la vitesse de transfert est directement liée à la densité de courant. Ce phénomène est observé pour les différents cations dans les JET sur support poreux Mo_6S_8 et Mo_6Se_8. L'exploitation de toutes ces données expérimentales permet d'attribuer dans la gamme de densité de courant étudiée des rendements faradiques de transferts au-delà de 90%, pour les métaux étudiés dans le cas de la matrice sulfurée (Tableau 33). Pour la matrice séléniée seuls les cations Cd^{2+}, Zn^{2+} et Mn^{2+}, Cu^{2+} sont transférés quantitativement (Tableau 33). Les opérations sur les tentatives de transfert du Co^{2+}, Ni^{2+} et Fe^{2+} sont négatives conformément à toutes les expérimentations effectuées dans ce travail sur la matrice Mo_6Se_8 pour ces trois cations.

Le transfert quantitatif s'établit à des vitesses entre 2.10^{-6} mol/h/cm² à faible densité de courant (0,32 mA/cm²) et 3.10^{-4} mol/h/cm² à forte densité de courant (7 mA/cm²) qui apparait comme une vitesse limite pour des épaisseurs de jonction en Mo_6S_8 estimées à 80 µm. Concernant la JET Mo_6Se_8, les vitesses de transfert dans ces phases séléniées se situent dans un même ordre de grandeur que pour la phase sulfurée soit 5.10^{-6} mol/h/cm² pour 0,32 mA/cm² et 4.10^{-4} mol/h/cm² pour 7 mA/cm² uniquement pour les cations Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} et Cu^{2+}.

Le résultat important est de constater que pour ces nouvelles JET minces que les densités de courant limites s'établissent à 7 mA/cm² soit un gain de facteur 5 par rapport au JET massives d'épaisseur de 2 mm où la limite était de 1,6 mA/cm². Par conséquent nous obtenons des vitesses de transfert pour les JET minces supérieures (10^{-4} mol/h/cm²) à celles des JET massives (10^{-5} mol/h/cm²).

	Mo_6S_8 sur support poreux à j_{max} = 7 mA/cm²						
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
Rendement de transfert (%)	96	87	93	95	98	90	92
Vitesse de transfert (mol/h/cm²)	$1,32.10^{-4}$	$1,11.10^{-4}$	$1,65.10^{-4}$	$3,07.10^{-4}$	$1,43.10^{-4}$	$3,89.10^{-4}$	$4,15.10^{-4}$
	Mo_6S_8 HP à j_{max} = 1,6 mA/cm²						
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
Rendement de transfert (%)	97	90	97	98	99	91	90
Vitesse de transfert (mol/h/cm²)	$2,89.10^{-5}$	$2,30.10^{-5}$	$3,02.10^{-5}$	$6,43.10^{-5}$	$5,50.10^{-5}$	$7,62.10^{-5}$	$8,92.10^{-5}$

	Mo_6Se_8 sur support poreux à j_{max} = 7 mA/cm²						
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
Rendement de transfert (%)	0	0	0	98	96	95	93
Vitesse de transfert (mol/h/cm²)	0	0	0	$3,43.10^{-4}$	$4,17.10^{-4}$	$3,23.10^{-4}$	$2,08.10^{-4}$
	Mo_6Se_8 HP à j_{max} = 1,6 mA/cm²						
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
Rendement de transfert (%)	0	0	0	97	98	96	89
Vitesse de transfert (mol/h/cm²)	0	0	0	$5,11.10^{-5}$	$4,22.10^{-5}$	$6,05.10^{-5}$	$5,89.10^{-5}$

Tableau 33 : Rendement faradique de transfert et vitesse de transfert de différents cations pour les pastilles poreuses (Mo_6S_8 et Mo_6Se_8) et les pastilles massives HP.

II. Vérification du comportement des JET minces pour le mélange de cations

Des expérimentations de transfert ont été également exécutées pour des mélanges synthétiques de cations tels que : Co/Ni, Cd/Zn, Cd/Ni, Zn/Mn, Cd/Co, Co/Fe, Ni/Fe et Cd/Co/Ni avec les JET sur support poreux Mo_6S_8 et Mo_6Se_8. Le Tableau 34 récapitule les taux de sélectivité obtenus pour les différents mélanges à différentes densité de courant. Les valeurs indiquées pour les différentes densités de courant correspondent à la moyenne des taux de sélectivité obtenu à chaque heure pendant l'électrolyse de 1 à 7 heures.

On constate que le taux de sélectivité dépend de la densité de courant. La sélectivité est élevée pour des densités de courant fortes induisant ainsi des vitesses de transfert élevées. La nature de la jonction électrochimique de transfert JET poreuse joue un rôle important dans le transfert sélectif de cation. La sélectivité du transfert de Cd^{2+} ou de Zn^{2+} en présence de Ni^{2+} est vraiment améliorée jusqu'à 99% en utilisant une matrice séléniée. La même observation peut être faite dans le cas de Cd^{2+} dans le mélange Cd/Co. Ces observations sont identiques à celles obtenues pour les JETS massives HP (Tableau 17 chapitre 4).

TAUX DE SELECTIVITE R_s (%)				
Mélanges	**Mo_6S_8**		**Mo_6Se_8**	
	0,32 mA/cm²	7 mA/cm²	0,32 mA/cm²	7 mA/cm²
Cd/Zn	93	93	100	100
Co/Ni	99	99	/	/
Cd/Ni	70	78	100	100
Zn/Mn	57	60	93	98
Cd/Co	47	89	100	100
Co/Fe	60	59	/	/
Ni/Fe	49	53	/	/
Cd/Co/Ni	63	77	100	100

Tableau 34 : Taux de sélectivité ($M_t^{n+}/\Sigma\ M_{it}^{n+}$ x 100) pour les différents mélanges étudiés à différentes densités de courant.

Le processus de transfert basé sur l'intercalation et de la désintercalation réversible électrochimique avec un dépôt de Mo_6X_8 mince est réalisable avec des vitesses de transfert plus rapides que dans les échantillons compacts.

La possibilité d'employer une telle jonction pour l'extraction sélective d'un cation d'un mélange a été démontrée sur les électrolytes synthétiques. Les opérations de transfert sélectif corrélé avec les courbes voltampérométrie effectuées confirment des séparations remarquables pour les mélanges Co/Ni, Zn/Mn avec Mo_6S_8 et Cd/Zn, Cd/Ni, Cd/Co et Zn/Ni avec Mo_6Se_8, préalablement observées sur les pastilles HP. Le principal intérêt est l'augmentation de la densité de courant conduisant à des vitesses de transfert plus grandes.

III. Détermination des coefficients de diffusion

Ayant démontré l'efficacité du transfert électrochimique de cations d'un milieu à un autre, nous avons envisagé d'élargir notre étude en déterminant les coefficients de diffusion des cations dans les pastilles poreuses Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 de la même manière que pour les pastilles compactes Mo_6X_8. C'est par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE que ces coefficients ont été déterminés.

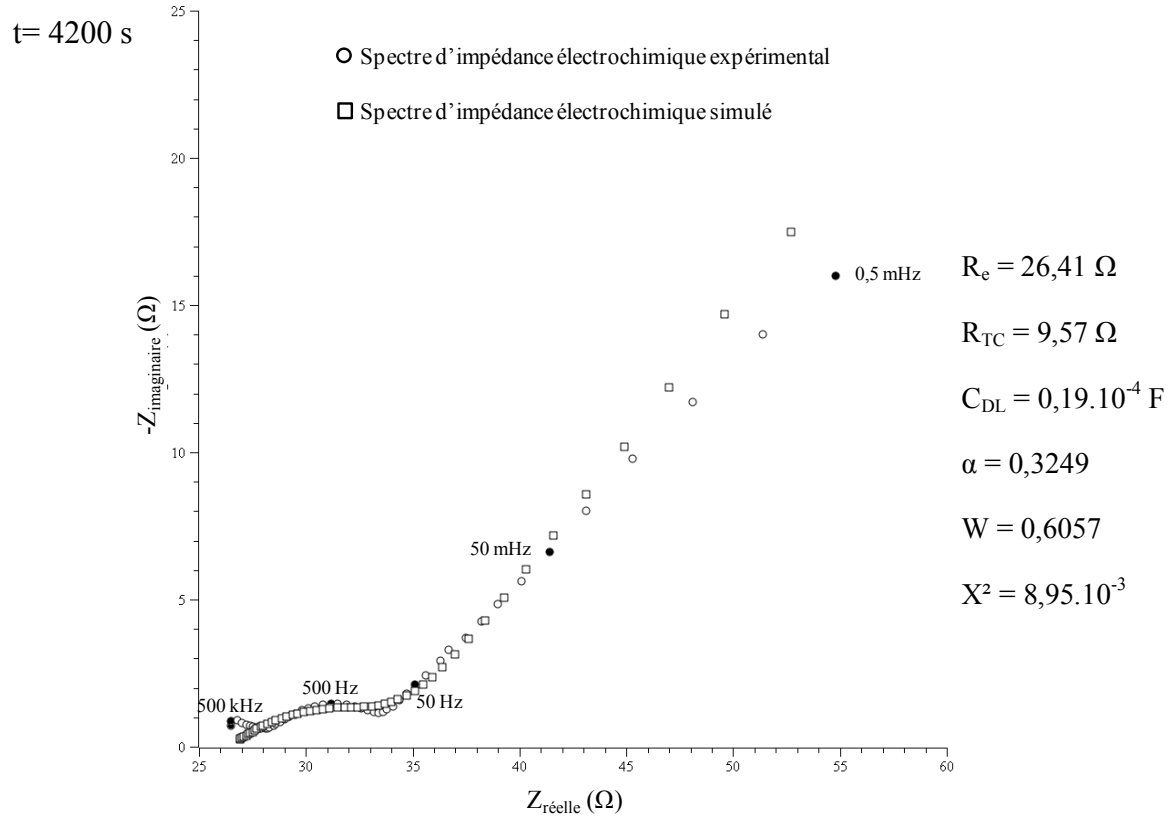
La modélisation des propriétés électriques par l'utilisation du même circuit équivalent de Randles que dans les études précédentes facilitera l'interprétation des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance SIE. Dans le cadre des études sur la mobilité des cations dans la structure Mo_6X_8, la SIE permet en particulier d'identifier les phénomènes d'intercalation et de désintercalation de cation dans l'échantillon. L'analyse des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist Z pour les différents cations met bien en évidence la formation d'une nouvelle phase c'est-à-dire de l'intercalation du cation donc de la détermination du coefficient de diffusion.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage à trois électrodes : une contre-électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et l'électrode de travail pastille poreuse Mo_6X_8 (S = 4,25 cm², e = 1 mm). Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab piloté par le logiciel FRA, adapté aux mesures d'impédance au potentiel imposé (cf. échelles de potentiels chapitre 3) et dans un domaine de fréquence entre 50 kHz et 0,5 mHz. Ce potentiel correspond au potentiel d'intercalation du cation étudié, selon la nature du cation ce dernier varie.

La Figure 123 présente le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist représentatif de l'intercalation du cation Co^{2+} dans la matrice Mo_6S_8. On constate l'apparition d'un demi-cercle plus ou moins aplati caractérisant l'intercalation du cation dans la matrice. Néanmoins un déphasage par rapport à l'axe des réels est observé qui peut être expliqué par l'inhomogénéité de la surface.

Les paramètres de simulation obtenus pour l'intercalation du cobalt à E = -0,500 V/ECS, nous amène à conclure que la résistance de solution R_e est constante et quasi équivalente à celle obtenue pour les pastilles compactes alors que la résistance de transfert de charge R_{TC} diminue au fur et à mesure que l'intercalation du cobalt s'effectue c'est-à-dire que le temps d'intercalation augmente.

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist en fonction du temps d'intercalation ou du cation à intercaler indiquent la diminution de la résistance de transfert de charge conjointement à une augmentation de la capacité de la double couche, confirme la formation d'une phase ternaire $M_yMo_6X_8$, ce qui correspond à l'intercalation du cation.



t = 18000 s

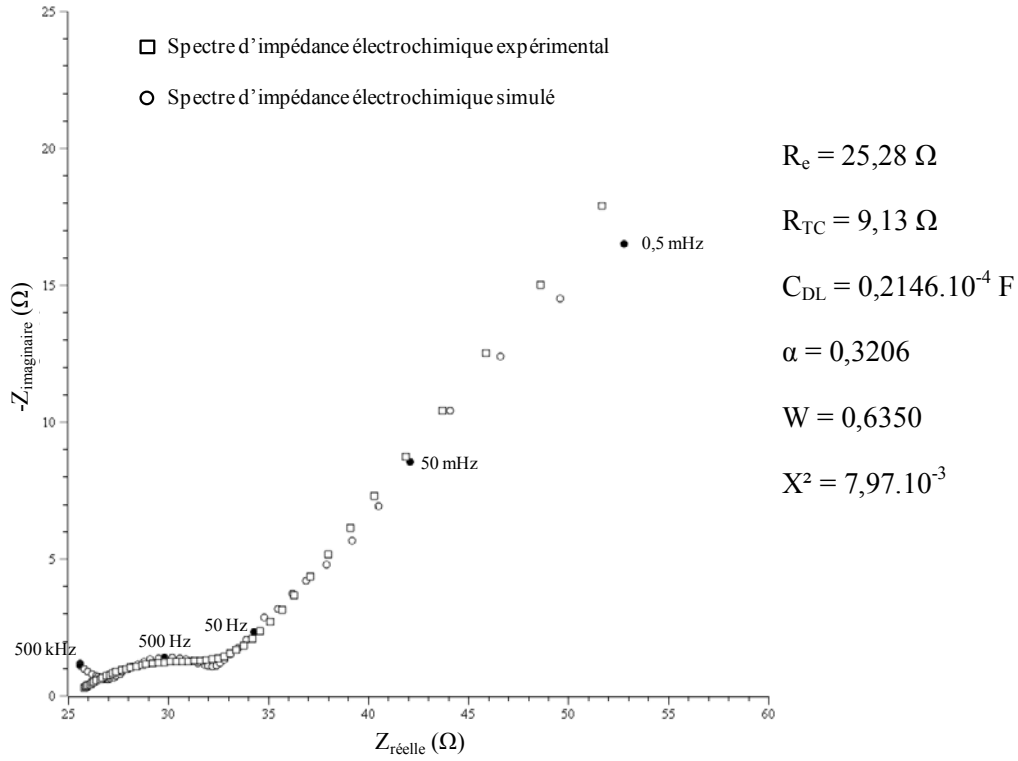


Figure 123 : Spectres d'impédance électrochimique typiques pour l'intercalation de cobalt dans la matrice Mo_6S_8 pour deux temps d'intercalation.

Après avoir mené l'étude du coefficient de diffusion D pour le cation cobalt qui nous a servi de référence, nous avons élargi nos travaux à d'autres cations sur les matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}. Fe^{2+} à l'aide de la technique SIE (Tableau 35). Ces mesures montrent des valeurs comparables pour les différents cations. Il s'établit que les valeurs obtenues sont cohérentes à avec celles obtenues pour les pastilles compactes et elles donnent globalement une valeur de 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ pour tous ces cations dans les deux matrices sauf dans le cas des cations Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} dans la matrice séléniée. L'ion cuivre se distingue par une grande mobilité (D = 10^{-6} cm^2/s). Ces résultats semblent tout à fait conformes aux quelques valeurs de la littérature. Les vitesses de transfert sont très proches entre elles en cohérence avec l'étude des densités limites des transferts quantitatifs.

	Coefficient de diffusion D (cm²/s) pour les films sur pastilles poreuses	
	Mo_6S_8	Mo_6Se_8
Co^{2+}	$1{,}24.10^{-9}$	$1{,}01.10^{-17}$
Ni^{2+}	$1{,}15.10^{-9}$	$4{,}12.10^{-17}$
Fe^{2+}	$2{,}14.10^{-9}$	$1{,}79.10^{-17}$
Cd^{2+}	$4{,}85.10^{-9}$	$3{,}26.10^{-9}$
Zn^{2+}	$3{,}97.10^{-9}$	$5{,}10.10^{-9}$
Mn^{2+}	$2{,}47.10^{-9}$	$4{,}25.10^{-9}$
Cu^{2+}	$1{,}38.10^{-6}$	$1{,}24.10^{-6}$

Tableau 35 : Coefficients de diffusion obtenus pour chaque cation dans les matrices Mo_6S_8 et Mo_6Se_8 à l'aide de la SIE.

IV. Conclusion

Dans l'optimisation du protocole proposé pour l'extraction et le transfert de métaux par voie galvanique un développement de recherche technologique a défini une première voie de réalisation de films minces supportés sur des matrices poreuses. Un protocole original a été mis au point. Il permet dans une pratique de synthèse simple l'élaboration de JET minces, étanches, mécaniquement compatibles avec leur mise en fonction dans la cellule à compartiments. Le phénomène de transfert est obtenu de manière identique à celui des JET compactes épaisses. La limite de densité de courant maximale est portée à 7 mA/cm² soit 70 A/cm² ce qui correspond à améliorer d'un facteur 5 les performances de transfert des JET massives. L'effet de faible épaisseur se manifeste mais il faut cependant constater que la comparaison directe avec les JET massives n'est pas rigoureusement appréciable dans la mesure où la surface de travail se trouve pour les supports poreux limitée par la densité et à la surface des pores qui induit dans ce cas une efficacité moindre à ce type de JET. Il apparait néanmoins que c'est dans cette voie que l'optimisation du protocole doit être recherchée pour envisager un transfert acceptable vers un processus industriel.

CONCLUSION GENERALE

Un processus d'extraction et de transfert de cations métalliques a été imaginé en mettant à profit les propriétés d'accueil des phases de Chevrel Mo_6X_8 (X = S, Se). L'objectif premier du travail a été de vérifier le bon fonctionnement du couple de réactions responsable du processus :

$$Mo_6X_8 + yM^{n+} + yn\ e^- \rightleftharpoons M_yMo_6X_8 \rightleftharpoons Mo_6X_8 + yM^{n+} + yn\ e^-$$

Un verrou technologique à ouvrir était de réaliser une séparation étanche et active électrochimiquement entre deux compartiments d'une double cellule électrochimique.

Les caractéristiques mécaniques et chimiques devraient être compatibles avec un protocole de transfert de cation d'un compartiment source à un compartiment de valorisation. L'élaboration de disque de 25 mm de diamètre et de 2 à 4 mm d'épaisseur à partir d'un protocole de pressage réactif à haute température s'est révélée performant. Les compacités obtenues sont de l'ordre de 98%.

Le travail expérimental mené sur l'ion cobalt, cation pris comme référence, démontre la réalité d'un transfert spécifique du cation Co^{2+} sans aucun autre échange d'espèces chimiques entre les deux électrolytes. Le transfert résulte d'un simple processus galvanique entre deux électrodes auxiliaires situées chacune dans un des compartiments. Pour cette configuration de jonction, le rendement faradique est de 100% jusqu'à une densité de courant maximale de 1,6 mA/cm² (16 A/m²) et le processus se développe avec un potentiel global appliqué d'environ 3 V.

Pour des densités de courant supérieures, le transfert n'est plus assuré quantitativement et l'interface de désintercalation subit une dégradation électrochimique par oxydation de la matrice Mo_6X_8. Ce point a souligné l'importance d'un conditionnement préalable des jonctions qui doivent être portées à une valeur moitié de la stœchiométrie maximale y du cation soit $M_{y/2}Mo_6X_8$.

L'objectif initial ayant été atteint, les investigations expérimentales se sont portées sur les possibilités de transfert des autres cations reconnus comme intercalables. Appuyé par l'analyse électrochimique préalable des comportements des systèmes redox, le développement sur Mo_6S_8 confirme le transfert des ions Ni, Fe, Cd, Zn, Mn avec les mêmes caractéristiques et les mêmes limites que celles relatives au transfert du cobalt. Dans le cas de la matrice séléniées Mo_6Se_8 les ions Cd, Zn, Mn sont transférables mais pour ce réseau hôte il est nécessaire de souligner que toutes les études analytiques ou les opérations de transfert témoignent de la non réactivité des ions de la triade Fe, Co, Ni. Ce résultat est en désaccord avec les données des travaux antérieurs effectués [59 - 63]. La remise en cause des différents matériaux utilisés dans la présente étude et

les reprises nombreuses d'expérimentations n'ont pu éclaircir cette divergence et un examen approfondi de ce problème devra être entrepris.

La possibilité de transfert sélectif d'un cation dans un mélange est un argument primordial à l'intérêt de la technique. Des opérations de transfert sur différents mélanges équimolaires démontrent clairement des séparations efficaces d'ions à partir de leur mélange dans la solution source. Le travail le confirme avec les séparations remarquables comme Cd/Zn, Co/Ni avec Mo_6S_8 et Zn/Ni, Cd/Ni et Zn/Mn avec Mo_6Se_8. Compte tenu de la non intercalation constatée des ions Fe - Co - Ni dans la matrice séléniée, ce réseau hôte est donc particulièrement performant pour l'extraction sélective et la purification du cadmium et du zinc dans les mélanges avec Fe/Co/Ni.

La sélectivité résulte de différents paramètres : la nature du cation, nature de la matrice, rapport des concentrations dans la solution source, valeur de la densité de courant. Mais pour une bonne compréhension et gestion optimale des transferts sélectifs il doit être envisagé des études approfondies sur les phénomènes de co-intercalation et surintercalation, le comportement des matrices face aux mélanges n'étant pas systématiquement la somme des réponses individuelles, une autre possibilité de sélectivité qui ferait intervenir l'ajout de complexant pourrait également être abordée. De plus, un travail d'investigation structurale en particulier doit venir épauler les premiers résultats obtenus.

En ce qui concerne l'interprétation du phénomène de transfert, un modèle primaire est proposé sur le principe d'un flux de diffusion du cation dans un gradient de concentration. Ce gradient est provoqué entre les deux interfaces par les réactions électrochimiques antagonistes d'intercalation-désinterclation qui s'y développent lors du passage du courant d'électrolyse. Pour vérifier la validité d'un tel modèle, un volet spécifique d'expérimentation s'est porté vers la mesure des coefficients de diffusion des différents cations dans les matrices polycristallines utilisées. Le bilan de cette étude donne des valeurs de l'ordre de 10^{-9} cm²/s pour les différents cations et pour chacune des matrices sulfurées ou séléniées. Ces valeurs sont conformes à la mobilité reconnue pour ces cations dans ces réseaux hôtes. Il faut remarquer que les joints de grains n'apportent pas de limitations rédhibitoires aux déplacements des espèces cationiques. Là encore des études spécifiques devraient être entreprises pour caractériser les effets positifs ou négatifs des joints de grains.

Paramètre fondamental du phénomène de transfert, les coefficients de diffusion évoluent avec le taux d'intercalation. C'est un point à prendre en compte pour les prochaines recherches d'optimisation des vitesses de transfert. Mais pour cet objectif, il est également à remarquer que le flux de transfert est directement lié aux dimensions de la jonction. Le modèle ébauché montre déjà qu'une vitesse globale de transfert plus importante passe par des jonctions de faible épaisseur. Une nouvelle technique d'élaboration de JET d'épaisseur réduite à 80 µm confirme des possibilités d'optimisation des performances. A partir de ce type de recherche technologique, il est alors envisageable d'atteindre une efficacité compatible avec un transfert de technologie pour une mise en œuvre au stade semi-pilote de ce nouveau processus de gestion et de valorisation d'effluents et lixiviats industriels.

Parti d'une idée, le développement accompli a posé les premières bases d'interprétation d'un phénomène d'extraction et de transfert de cation dans un processus galvanique simple. Essentiellement établi en milieu aqueux, il apparaît extensible à des travaux en milieu non aqueux.

Le bilan est marqué par :

- L'intérêt du protocole pour une gestion électrochimique de déchets, objectif initial de l'étude.
- Une nécessité de raviver des études à caractère fondamental sur les phénomènes de co-intercalation et sur intercalation de cations multiples dans les matrices à cluster unique Mo_6, phases de Chevrel, mais aussi sur les nombreuses phases à clusters condensés.
- Une utilité à développer une connaissance approfondie du moteur du transfert des cations, des mécanismes de diffusion au niveau des matrices polycristallines et des évolutions structurales liées aux stœchiométries.
- La potentialité de JET à faible épaisseur et par là le développement d'une recherche de nouvelles méthode d'élaboration.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, J. Solid State Chem., 3 (1971), 515

[2] B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper et H.F. Barz ; Science, 175 (1972), 1465

[3] O. Fischer, H. Jones, G. Bongi, M. Sergent et R.Chevrel; J. of Physic, C, 7 (1974)

[4] O. Fischer, H. Treyvaud, G. Bongi, M. Sergent et R.Chevrel; Solid State Comm, 17 (1975),721

[5] R. Schöllhorn, R.M. Kumpers et J.O. Besenhard, Mat.Res.Bull; 12 (1977), 781-788.

[6] P.H. Mülhern et R.R.Haering ; Can.J.Phys., 62,6 (1984),527-531

[7] G.L. Larbalestier, M.P. Maky ; Mat. Res. Soc. Bull., 50-56 (1993)

[8] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, Mat.Res.Bull ; 9 (1974), 1487-1489

[9] J.M. Tarascon, J.V. Waszczak, G. Hull, F.J.Di Salvo, D.W Murphy; Phys. Rev. B, 29 (1983), 172

[10] A.M. Umarji, G.V. Subba Rao, M.P. Janawadkar, T.S. Radhakrishnan; J. Phys. Chem. Sol, 41 (1980), 421

[11] K.F. Mc Carty, J.W. Anderegg et G.L. Schräder, J. Catal., 93 (1985), 375

[12] T. Caillat et J.P. Fleurial, Proceedings of the XVIth International Conference on Thermoelectrics, Dresden Germany, August 26-29, 1997

[13] C. Roche, P. Pecheur, G. Toussaint, A. Jenny, H. Scherrer et S. Scherrer, J. Phys. Condens. Matter., 10 (1998), L333-L339

[14] H. Schäfer et H.G. Von Schnering, Angew. Chem., 20 (1964), 833

[15] H. Schäfer et D. Giegling, Z. Anorg. Allgem. Chem., 420 (1976), 1

[16] K. Yvon, Current Topics in Materials Science, 3 (1979), 53-129

[17] K. Yvon, A. Paoli, R. Flückiger et R. Chevrel, Acta Cryst., B33 (1977), 3066

[18] L.S. Selwyn, McKinnon, J.R. Dahn et Y. Le Page, Phys. Rev. B, 33, 9 (1986), 6405

[19] R.J. Cava, A. Santoro et J.M. Tarascon, J. Solid State Chem., 54 (1984), 193

[20] K. Yvon, R. Chevrel et M. Chevrel, Acta Cryst., B36 (1980), 685-687

[21] O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, J. Solid State Chem., 6 (1973), 335

[22] J. Guillevic, O. Bars et D. Grandjean, Acta Cryst., B32 (1976), 1338

[23] R. Chevrel - Thèse de Doctorat d'Etat, Rennes (1974)

[24] M. Sergent et R. Chevrel, J. Solid State Chem., 6 (1973), 433-437

[25] R. Chevrel, J. Guillevic et M. Sergent, C.R. Acad. Sci., 271 (1970), 1240

[26] R. Chevrel, A. Mançour-Billah, M. Potel, P. Gougeon et M. Sergent, Proc. V^{ème} Eur. Conf. Solid State Chem., Montpellier (1995)

[27] J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak et G.W. Hull, Phys. Rev. B, 31 (1985), 1012

[28] A. Lipka et K. Yvon, Acta Cryst., B36 (1980), 2123-2126

[29] O. Pena, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, Proc. VII Int. Conf. Solid Compounds of Transistion Elements, Grenoble (1982)

[30] A. Mançour-Billah, P. Gougeon, J.Y. Pivan, M. Sergent et R. Chevrel, Croatica Chem. Acta, 68, 4 (1995), 891-899

[31] O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, J. Solid State Chem., 6 (1973), 48

[32] F.Le Berre, O. Pena, C. Hamard, A. Corrignan, R. Horyn, A. Wojakowski; Journal of Alloys and Compounds 262-263 (1997) 331-334

[33] T.Caillat, J-P. Fleurial, G.J. Snyder; Solid State Sciences, t.1 1999, pp 535-544

[34] G.B. Hertel, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, IEEE Trans. On Magn., 23 (1987), 2

[35] P. Przyslupski, R. Horyn et B. Gren, Solid State Comm.,32 (1979), 1391

[36] A. Daoudi, M. Potel et H. Noël, J. Alloys Comp., 232 (1996), 180

[37] H. Nohl, W. Klose et O.K. Andersen, Superconductivity in Ternary Compounds, Topics Curr. Phys., 32-34, Ed. ∅. Fischer et M.B. Maple (1982), 165

[38] T. Hughbanks et R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983), 1150

[39] ∅. Fischer, Colloques Internationaux CNRS Grenoble, 242 (1974), 79

[40] K. Yvon, VI Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements, Stuttgart (1979), 15

[41] M. Sergent, C. Perrin, S. Ihmaine, A. Perrin, H. Ben Yaich, O. Peña, R. Chevrel, P. Gougeon et M. Potel, J. Chim. Phys., 88 (1991), 2123

[42] R. Chevrel et M. Sergent, "Crystal Chemistry and Properties of Materials with quasi-one-dimensional Structures", Ed. J. Rouxel, Reidel, (1986), 315

[43] O. Fisher, Applied Physics vol.16, (1978)

[44] J. Tobola, P. Pecheur, H. Scherrer, S. Kaprzyk, Y. Ohta, Y. Matsumura, J. of .Phys-Condens. Mat, vol.15, L655-L659 (2003)

[45] Y. Ohta, J. Rousseau, J. Tobola, P. Pecheur, H. Scherrer, I. Iwanaga, A. Kasama, Y. Matsumura, 20nd international conference on thermoelectrics, proceedings ICT'03, 255-258 (2003)

[46] O. Pena, A. Mançour-Billah, R. Chevrel, J. Cluster.Sci, 20, 51-62 (2009)

[47] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, J. Ceram. Soc. Jap,107, 8 (1999), 697-701

[48] J.M. Tarascon, J.V. Waszczak, G.W Hull, F.J.DI Salvo, L.D Blitzer Carlsen; Solid State Comm.; Vol. 47, (1983), 973

[49] J.M. Tarascon, F.J. Di Salvo, D.W. Murphy, G.W. Hull, E.A. Rietman et J.V. Waszczak, J. Solid State Chem., 54 (1984), 104

[50] S. Even-Boudjada, Thèse d'Université, Rennes (1994)

[51] H. Takei, S. Hosoya, S. Tsunekawa, M. Kikuchi et T. Kobayashi, Mat. Res. Bull., 21 (1986), 713

[52] M. Rabiller-Baudry - Thèse d'Université, Rennes (1990)

[53] M. Potel, P. Gougeon, R. Chevrel et S. Sergent, Rev. Chem., 21 (1984), 509

[54] C. Boulanger, J.M. Lecuire, P. Gougeon, M. Potel et M. Sergent, C.R. Acad. Sci. (Paris), 303, II (1986), 37

[55] S. Belin - Thèse d'Université, Rennes (1997)

[56] S. Belin, R. Chevrel et M. Sergent, Mat. Rech. Bull., 33 (1998), 43-57

[57] R. Chevrel et M. Sergent, Mat. Res. Bull., 10 (1975), 1169-1174

[58] S. Belin, R. Chevrel et M. Sergent, J. Solid State Chem., 145 (1999), 159-166

[59] R. Schöllhorn, R.M. Kümpers, A. Lerf, E. Umlauf et W. Schmidt, Mat. Res. Bull., 14 (1979), 1039-1047

[60] C. Boulanger - Thèse d'Université, Nancy I (1987)

[61] W. Schramm, E. Gocke et R. Schöllhorn, Mat. Res. Bull., 21 (1986) 929

[62] C. Boulanger et J.M. Lecuire, Solid State Ionics, 25 (1987), 45

[63] C. Boulanger et J.M. Lecuire, Electrochim. Acta, 33 (1988), 1567

[64] G.J. Dudley, K.Y. Cheung et B.C.H. Steele, J. Solid State Chem., 32 (1980), 269

[65] G.J. Dudley, K.Y. Cheung et B.C.H. Steele, J. Solid State Chem., 32 (1980), 259

[66] C. Fischer, E. Gocke, U. Stege et R. Schöllhorn, J. Solid State Chem., 102 (1993), 54

[67] J.M. Tarascon, T.P. Orlando et M.J. Neal, J. Electrochem. Soc., 135 (4) (1988), 804

[68] A.M. Umarji, G.V. Subba Rao, V. Sankaranalayanan, G. Rangarajan, R. Srinivasan; Proc. Ternary Superconductors,Ed. Shenoy, Runlap, Fradin, Elsevier, North Holland (1981)

[69] N. Chevreau, D. Johnson, J. Solid State Chem., 61 (1986), 347-353

[70] L. Bourgeois - DEA de l'Université de Nancy I (1992)

[71] J.M. Tarascon- communication privée

[72] W.R. McKinnon, J.R. Dahn et C.C.H. Jui, J. Phys. C., Solid State Phys., 18 (1985), 4443-4458

[73] T. Uchida, K. Watanabe, M. Wakihara, M. Tanigushi, Chem. Lett.,(1985), 1095-1098

[74] B. El Mehdi- Thèse d'Université, Nancy (1992)

[75] R. Barathe - Thèse d'Université, Rennes (1983)

[76] G.B. Hertel, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, Phys. Rev. B, 135 (1985), 168

[77] S.A. Alterovitz et J.A. Woollam, Proc. Conf. Ternary Superconductors, LakeGeneva, WI, sept. 1980, Ed. G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (North-Holland, Amsterdam, 1981), 113

[78] N. Lemée, Thèse d'Université, Rennes (1998)

[79] N. Lemée, M. Guilloux-Viry, V. Ferré, A. Perrin, M. Sergent, J. Lesueur et F. Lalu, J. Alloys Comp., 262-263 (1997), 54

[80] M.J. Neal, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, Adv. Cryo. Eng., 34 (1988), 689

[81] G.B. Hertel, T.P. Orlando et J.M. Tarascon, J. Appl. Phys., 61 (1987), 4829

[82] I.M. Schewe-Miller, F. Li, M. Columbia, G.L. Schrader et H.F. Franzen, J. Alloys Comp., 204 (1994), L13

[83] I.M. Schewe-Miller, K.F. Koo, M. Columbia, F. Li et G.L. Schrader, Chem. Mat., 6 (1994), 2327

[84] R. Ohtaki, B.R. Zhao, et H.L. Luo, J. Low Temp. Phys., 54 (1984)

[85] M. Wakihara, T.Uchida, T. Morishita, H. Wakamatsu et M. Taniguchi, J. Power Sources, 20 (1987) 199

[86] M. Wakihara, T. Komatsu, T.Uchida, H. Hinode et M. Taniguchi, Reactivity of Solids, (1985)

[87] O. Peron, Rapport de stage DEA (2003)

[88] E. Robin, Rapport de stage DEA (2004)

[89] J-P. Zhao, M-H. Q, L. Zhang, Ceramics International 32, 843-846 (2005)

[90] V. Bouquet, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela, J. Mater. Res., 14 (7), 3115 (1999)

[91] C. Boulanger et J.M. Lecuire, Electrochim. Acta, 32 (1987), 345

[92] W.R. Ruby et C.G. Tremmel, J. Electroanal. Chem., 18 (1968), 231

[93] J.M. Lecuire, Analusis, 2 (1973), 489

[94] R.Pantou, M.Guilloux-Viry, L.Burel, J.C.Jegaden, R.Chevrel, A.Perrin J.Solid State Chem, 1 (1999) 647

[95] Z. Kaidi- Thèse d'Université, Metz (2000).

[96] C. Boulanger et J.M. Lecuire, Electrochim. Acta, 33 (1988), 1561

[97] S.R. Rao, Resource recovery and recycling from metallurgical wastes, Wastes Management Series 7, Elsevier, Amsterdam, (2006)

[98] R. Schöllorn, R.M. Kümpers, J.O. Besenhard, Mat. Res. Bull 12 (1977) 781

[99] W.R Mc Kinnon, J.R. Dahn, Solid State Comm. 52 (1984) 245

[100] M.D Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Y. Gofer, E. Levi,D. Aurbach, Electrochimi. Acta 49 (2004) 3201-3209

[101] R. Schöllhorn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 983

[102] S. Seghir, C. Boulanger, S. Diliberto, J.M. Lecuire, M. Potel, O. Merdrignac-Conanec, Electrochem. Comm., 10 (2008) 1505-1508

[103] O. Fischer, M.B Maple, Topics in Current Physics, Superconductivity in Ternary Compounds I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1982)

[104] C.Roche, Thèse d'Université, Nancy I (2000)

[105] Tsunoda Y. et Al. Desalination (1967) ; 3 : 66

[106] Song S. et Al. Desalination (1983) ; 46 : 191

[107] Bennett A. Filtration Separation 2004 ; 41 : 28

[108] Shahi VK. Desalination 2001 ; 133 : 245

[109] Strauss SD. Power 1995 ; 139 (2) : 29

[110] Bazinet et Al. Trends Food Sci Technol 1998 ; 9 : 107

[111] Nagarale et Al. Advances in colloid and interface science 2006 ; 119 : 97

[112] Lixim Y et Al. J chem Eng 2000 ; 78 : 153

[113] Les applications innovantes des techniques membranaires dans l'industrie. Document NOVELEC

[114] Csicsovszki G et Al. Hydrometallurgy 2005 ; 77 : 19

[115] W. Schramm, Thèse d'Université, Université de Münster (1981)

[116] P. Dolscheid, Thèse d'Université, Université de Münster (1982)

[117] M. Janssen, H. Eckert, W. Müller-Warmuth, U. Stege, R. Schöllhorn, Chem. Matter, (1998) 3459

[118] Ademe synthèse piles et accumulateurs- Données 2007

[119] E. Markevich, M.D. Levi, D. Aurbach, J. Electroanalytical. Chem 580 (2005) 231-237

[120] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications, édition française Masson, New-York, (1983)

[121] P.J. Gellings, H.J.M.Bouwmeester, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, New-york (1997).

[122] W. Weppner, R.A. Huggins, J.Electrochem.Soc., 126 (1979) 2258.

[123] C. Deportes, M. Duclot, P.Fabry, J. Fouletier, A.Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J-L. Souquet, Electrochimie des solides, édition Presse universitaires de Grenoble (1994)

[124] S. Garnier, C. Bonhke, O. Bohnke et J.L. Fourquet, Solid State Ionics, 83 (1996), 323

[125] C. Ho, I.D. Raistrick et R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc, 127 (1980), 343

[126] O. Bohnke, C. Bohnke, J.L. Fourquet, Solid. State Ionics. 91 (1996) 21

[127] M.D Levi, H. Gizbar, E. Lancry, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, J. Electroanalytical. Chem 569 (2004) 211-223.

[128] M.D. Levi, D. Aurbach, Journal of Power. Sources 146 (2005) 349-354

[129] M.D. Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Z. Lu, E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, J. Electrochem. Soc 151 (2004) A1044.

[130] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, Solid. State Ionics 179 (2008) 742-751.

[131] C.S. Cha, C.M. Li, H.X. Yang, P.F. Liu, J. Electroanal. Chem 368 (1994) 47

[132] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B.L. Wu, C.S. Cha, J.Y. Nedelec, L.T. Yu, Electrochem. Solid State Lett. 2 (1999) 385.

[133] D. Salloum, Thèse d'Université, Rennes I University (2005)

[134] C. Cachet-Vivier, V. Vivier, C.S. Cha, J.Y. Nedelec, L.T. Yu, Electrochimica Acta, 47, 181-189 (2001). Solid State Lett. 2 (1999) 385.

[135] R.F. Dalla Costa, J.Z. Ferreira, C. Deslouis, J. Membrane Science. 215 (2003) 115-128.

[136] C. Deslouis, M.M. Musiani, B. Tribollet, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8994-8999.

[137] E. Gocke, W. Schramm, P. Dolscheid, R. Schollhorn, J. Solid State Chem. 70 (1987) 71.

[138] C. Ritter, C. Noldeke, W. Press, U. Stege, R. Schollhorn, Z. fur Physik B.92. (1993) 437.

[139] R.M. Kadam, M.D. Sastry, R.M. Iyer, I.K. Gopalakrishan, J.V. Yakhmi, J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997) 551.

[140] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réactions en solution, édition française Masson, Paris, (1993)

[141] M. Armand, Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (1978)

[142] M. Garcia-Gabaldon, V. Pérez-Herranz, E. Sanchez, S. Mestre, J. of. Membrane. Science, 280 (2006) 536-544.