

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
N° :.....



DOMAINE : Science de la matière  
FILIERE : CHIMIE  
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de :**

**MASTER**

**Par:**

**BEN SAOUCHA Ikram**

**TAYEB BEY Feryal**

**Intitulé**

**Développement d'une membrane cationique à base de  
PVA pour des systèmes électrochimiques**

**Soutenu devant le jury composé de:**

Pr. Abdallah MERROUCHE	Université de M'sila.	Président
Dr. Zahia GHARNOUT	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. Kamel NOUFEL	Université de M'sila	Examineur
Pr. Laid Telli	Université de M'sila.	Membre invité

**Année universitaire : 2023/2024**



# Remerciements

*Avant tout, nous remercions Allah le Tout-Puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre projet de fin d'études. Tout d'abord, nous souhaitons remercier chaleureusement l'ensemble de nos professeurs pour leur expertise, leur soutien et leurs précieux enseignements tout au long de mon parcours académique. Leurs connaissances approfondies et leur passion pour leur domaine nous ont inspirés et ont été essentielles à notre développement personnel et professionnel.*

*Nous tenons à remercier particulièrement notre directrice de mémoire, Mlle Gharnout Zahia, qui a dirigé ce travail avec beaucoup de rigueur et de patience, ainsi que pour ses précieux conseils, ses encouragements, ses corrections et ses relectures de ce manuscrit. C'est un honneur pour nous d'avoir travaillé avec elle. Nous n'oublierons pas de remercier le Professeur Tellî Laid pour les informations qu'il nous a fournies, ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail, et nous considérons qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect.*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury : Pr. Abdallah MERROUCHE pour avoir accepté de présider le jury et Dr. Kamel NOUFEL pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*



*Nous tenons également à remercier sincèrement Doctorante Kaloun A, pour son aide pratique, ses conseils, ses informations et ses encouragements qu'elle nous a apporté.*

*Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance envers nos parents, dont le soutien constant et les encouragements indéfectibles ont été une source inépuisable de motivation. Leur amour inconditionnel et leurs sacrifices ont été les piliers sur lesquels nous avons pu construire notre parcours éducatif.*

*Nous n'oublions pas non plus nos frères et sœurs, qui ont toujours été là pour nous encourager, nous prodiguer des conseils et partager nos joies et nos peines. Leur soutien infailible a été d'une importance capitale dans notre réussite académique.*

*Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers nos amis, qui nous ont accompagnés tout au long de cette aventure. Leurs encouragements, leurs discussions stimulantes et leur présence réconfortante ont été des éléments clés pour traverser les défis et les moments de doute. Leur amitié précieuse a rendu ce parcours d'études encore plus mémorable et significatif.*



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I. Synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions .....</b>	<b>03</b>
I.1. Généralités .....	03
I.2. Définition des membranes .....	04
I.3. Classification des membranes échangeuses d'ions.....	06
I.3.1. Membranes monopolaires ou monofonctionnelle.....	06
a) Membranes échangeuses de cations (MEC).....	06
b) Membranes échangeuses d'anions (MEA).....	07
I.3.2. Membranes bipolaires .....	07
I.3.3. Membranes mosaïques.....	08
I.3.4. Membranes amphotères.....	08
I.4. Propriétés des membranes échangeuses d'ions .....	08
I.4.1. Exclusion ionique et potentiel de Donnan .....	09
I.4.2. Résistance électrique des membranes .....	10
I.4.3. Permsélectivité .....	11
I.4.4. Taux de gonflement .....	11
I.4.5. Capacité d'échange.....	12
I.4.6. Diffusion et autodiffusion.....	12
I.5. Applications membrane échangeuse d'ions .....	12
I.6. Membranes polymères à base de PVA.....	13
I.6.1. L'alcool polyvinylique PVA .....	13
I.6.2. Caractéristiques du PVA .....	14
<b>Chapitre II. Protocole experimental.....</b>	<b>17</b>
II.1. Produits chimiques utilisé .....	17
II.2. Préparation des membranes à base de PVA .....	17
II.2.1. Membranes protoniques.....	17
II.2.1. Membranes sodiques .....	18
II.3. Matériel utilisé.....	19

II.3.1. Electrodes .....	19
II.3.2. Cellule .....	19
II.3.3. Appareillage .....	20
II.4. Techniques expérimentales .....	21
II.4.1. Diffraction des rayons X .....	21
a) Principe .....	21
b) Conditions d'analyse .....	22
II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	22
a) Principe .....	22
b) Informations qualitatives .....	24
c) Informations quantitatives .....	24
d) Conditions d'analyse .....	25
II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	25
a) Principe .....	25
b) Conditions d'enregistrements .....	27
II.4.4. Voltampérométrie .....	28
a) Principe .....	28
b) Conditions d'enregistrements .....	29
II.4.5. Chronopotentiométrie .....	29
a) Principe .....	29
b) Conditions d'analyse .....	29
<b>Chapitre III. Résultats et discussion.....</b>	<b>30</b>
III.1. Caractérisation par DRX.....	30
III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	31
III.3. Capacité d'échange cationique .....	33
III.4. Mesure de la conductivité ionique .....	35
III.4.1. Facteur géométrique .....	35
III.4.2. Taux de greffage.....	36
III.5. Application dans l'électrolyse de l'eau.....	38
III.5.1. Etude par voltampérométrie.....	38
a) Comportement électrochimique en milieu HCl.....	38
b) Comportement électrochimique dans NaOH.....	39
c) Comportement électrochimique dans une cellule à double électrolyte.....	40

III.5.2. Electrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte.....	41
III.6. Application dans un générateur électrochimique à double électrolyte.....	44
<b>Conclusion.....</b>	<b>47</b>
<b>Références.....</b>	<b>49</b>

# **Introduction**

# Introduction

Ces dernières années, de nombreux chercheurs ont consacré une attention considérable au développement de la science et de la technologie des membranes. Ils ont conçu divers types de membranes importantes, qu'elles soient minérales ou organiques, afin de les utiliser dans de nombreux procédés industriels, tels que la production ou le traitement des eaux et des effluents, ainsi que le fractionnement de mélanges variés (agroalimentaire, réactionnels comme: l'électrodialyse classique, l'électrodialyse bipolaire, l'osmose inverse, la nanofiltration, la microfiltration, etc.). De plus, ces membranes jouent un rôle essentiel dans la production d'énergie électrique, notamment dans les batteries tout-solide et les piles à combustible. Ainsi, les membranes échangeuses d'ions constituent une famille de séparateurs en plein essor et en adaptation permanente aux évolutions des besoins industriels grâce aux avancées technologiques dans la synthèse, la modification et la mise en forme des polymères.

Les systèmes électrochimiques classiques, qu'ils soient électrolyseurs ou générateurs électrochimiques, utilisent un seul électrolyte concentré soit acide ou alcalin. Dans ce type de systèmes seules l'une des électrodes peuvent fonctionner dans des conditions favorables. En effet, l'électrode positive est généralement performante en milieu acide, tandis que l'électrode négative rencontre des inconvénients majeurs qui limitent ses performances. Cependant, en milieu fortement alcalin, l'électrode négative fonctionne correctement mais l'électrode positive montre des performances insuffisantes. Pour surmonter cette contrainte, une approche consiste à remplacer l'électrolyte liquide conventionnel par l'utilisation d'un anolyte et d'un catholyte avec des pH différents. Ceci pourrait améliorer significativement les performances de ce type de systèmes. Dans ce contexte, nous avons opté pour des systèmes électrochimiques où les électrodes, positive et négative, sont immergées dans des solutions présentant des valeurs de pH très différentes. Cela nécessite l'utilisation d'une membrane perméable uniquement aux porteurs de charges pour assurer la séparation entre les deux compartiments.

Actuellement, les membranes à base de polymères, comme le poly(alcool vinylique) (PVA), constituent l'un des principaux défis dans diverses applications, notamment dans le domaine des systèmes électrochimiques. Ceci est dû à leurs excellentes propriétés électriques, mécaniques et séparatives tout au long de leur utilisation. Dans ce cadre, nous avons étudiés deux types de membranes cationique: PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et PVA-HNa<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. L'objectif de cette étude est de rechercher une membrane cationique présentant des propriétés électriques, mécaniques et de séparation adéquates pour son utilisation dans le domaine des systèmes électrochimiques.

Ce manuscrit de mémoire est constitué, en plus d'une introduction et d'une conclusion, de trois chapitres distincts :

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique détaillée sur les membranes échangeuses d'ions, incluant leur définition, leur classification, leurs propriétés, ainsi que leurs différentes applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation détaillée du protocole expérimental. Nous y décrivons les produits chimiques et le matériel utilisés, ainsi que la préparation des échantillons. Nous exposons également les techniques de caractérisation des membranes et les méthodes électrochimiques employées.

Enfin, le troisième et dernier chapitre décrit les principaux résultats obtenus lors de notre étude, ainsi que leur discussion. Nous abordons la caractérisation des membranes par différentes méthodes physiques, optiques et électrochimiques.

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions**

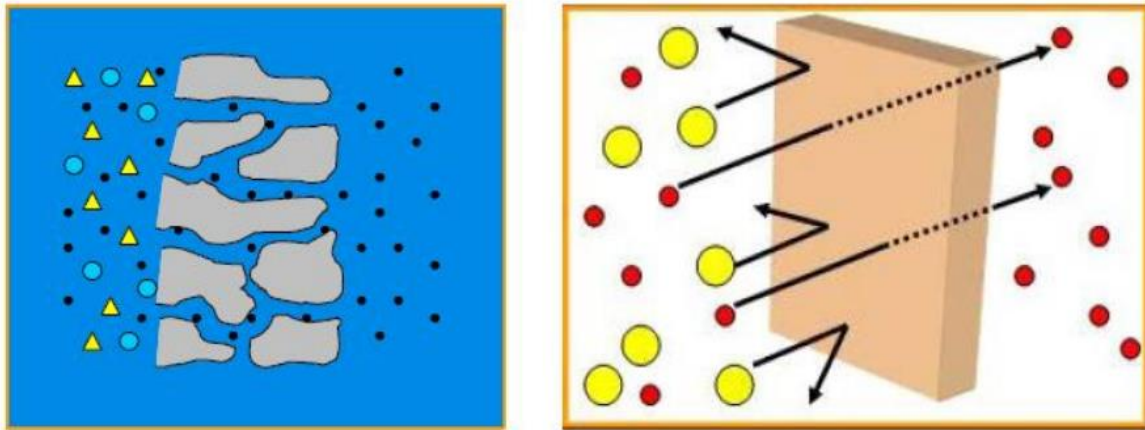
## I.1. Généralités

Pour séparer, purifier, concentrer on fait appel à des techniques dites séparatives, qui sont très variées et largement utilisées lorsque les constituants sont à l'état liquide ou gazeux [1,2]. Parmi ces méthodes, on trouve la distillation, la congélation, l'électrolyse, la centrifugation, l'échange ionique, l'extraction liquide-liquide, l'adsorption et le piégeage cryogénique. Les méthodes membranaires ne représentent qu'une partie de ces techniques, la membrane étant un élément clé au processus de séparation.

Une membrane est une barrière mince sélective qui, sous l'effet d'une force de transfert, permet le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. Cette force peut varier selon le procédé de séparation, pouvant être la gravité, la pression, un gradient de concentration ou un champ électrique. La nature de la membrane doit être adaptée aux caractéristiques des espèces à séparer [3,4].

Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes on distingue deux principales catégories de membranes : les membranes minérales à base de céramiques ou verres et les membranes organiques (polymères). Les membranes minérales constituées de céramique sont majoritaires. Elles se distinguent par leurs grandes résistances mécaniques, chimiques et thermiques, cependant elles sont cassantes et ont un coût relativement élevé. D'autre part, les membranes organiques sont composées de polymères synthétiques ou naturels (acétate de cellulose, polystyrène, polyamide, polytétrafluéthène,...), avec un coût nettement inférieur à celui des membranes minérales. Elles sont plus flexibles et moins résistantes mécaniquement, mais elles sont plus maniables. Leur flexibilité permet de les façonner dans des géométries complexes, répondant ainsi aux besoins expérimentaux.

Les membranes polymères, inorganiques ou hybrides peuvent être homogènes ou hétérogènes souvent avec une structure asymétrique. Elles peuvent être solides ou liquides, neutres ou chargées positivement ou négativement comme elles peuvent être poreuses ou denses (Figure I.1) [5].



a) Membrane poreuse

Microfiltration/Ultrafiltration

b) Membrane non poreuse

Gas séparation/Pervaporation

Figure I.1: Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective:

● : espèces mobiles dans la membrane, ● : espèces retenues par la membrane [5].

Ainsi, les membranes jouent un rôle crucial dans le domaine de l'électrochimie, où elles sont souvent utilisées en tant qu'électrolyte. La membrane électrolytique est un composant fondamental des cellules électrochimiques, en particulier dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Cette membrane, généralement constituée d'un film mince de polymère, assurant plusieurs fonctions clés. Son rôle principal est d'assurer la conduction d'un seul type d'ions entre les deux électrodes de la cellule. Elle agit également en tant qu'isolant électronique entre les électrodes pour éviter tout risque de court-circuit au sein de la cellule. En permettant le transport sélectif des ions, la membrane électrolytique contribue ainsi à la génération d'électricité dans les piles à combustible et à d'autres dispositifs électrochimiques.

## I.2. Définition des membranes :

Une membrane échangeuse d'ions, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, introduites par Juda et al. en 1950 [6]. Elle est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des **ions fixes**, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou **contre-ions**. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA).

Les **co-ions** sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte ((un exemple d'un échangeur de cations est illustré par la figure I.2) [7,8].

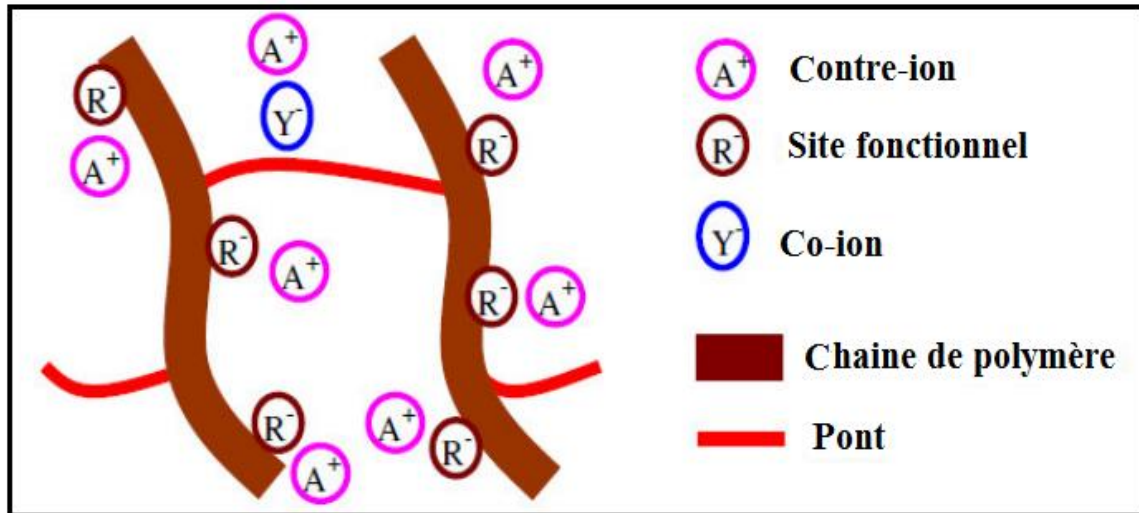


Figure I.2: Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations [8].

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : on note R la matrice.

La présence des sites fonctionnels ionisables rend le polymère fortement hydrophile ce qui nécessite souvent une réticulation des chaînes pour éviter leur dispersion en présence de solutions aqueuses. Ainsi, nous obtenons des poly-ions dont l'électroneutralité est assurée par la présence des contre-ions [9].

Les groupements échangeurs les plus couramment utilisés dans les membranes échangeuses d'ions sont portés dans le tableau I.1. Ils confèrent à la membrane un caractère acide ou basique, fort ou faible. Les groupes sulfoniques et ammoniums quaternaires confèrent à la membrane dans laquelle ils sont fixés un caractère respectivement acide et basique forts; on peut admettre que leur dissociation est complète pour tout pH. Les membranes contenant des groupes carboxyliques et des ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques, avec un caractère acide faible ou basique faible. Selon le type de sites échangeurs présents (cations, anions ou les des deux à la fois), différents types de membranes échangeuses d'ions (MEI) peuvent être obtenus.

Tableau I.1 : Principaux groupements fonctionnels dans les échangeurs d'ions [10].

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère de la membrane
MEC	Sulfonique : $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : $-\text{PO}_3^{2-}$	Acide fort
	Carboxylique : $-\text{COO}^-$	Acide faible
	Arséniate : $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Alkylammonium: $-\text{NR}_3^+, \text{NHR}_2^+$ $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
	Alkylsulfonium: $-\text{SR}_2^+$	Base forte
	Alkylphosphonium: $-\text{PR}_3^+$	Base faible
	Vinylpyridinium: $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible

### I.3. Classification des membranes échangeuses d'ions

Selon la nature des groupements fonctionnels greffés dans les chaînes polymériques de la membrane, on peut distinguer plusieurs types [10-13].

#### I.3.1. Membranes monopolaires ou monofonctionnelles:

Les membranes monopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions. Dans cette catégorie, on identifie: les membranes échangeuses de cations ou cationiques et les membranes échangeuses d'anions ou anioniques.

##### a) Membranes échangeuses de cations (MEC) :

Ces membranes sont composées de groupes chargés négativement greffés sur une matrice polymère. En fonction de la capacité de ces groupes à échanger les ions mobiles positifs (les cations), les MEC peuvent être classées en membranes à "acide fort" (par exemple,  $-\text{SO}_3^-$ ), actives sur une large gamme de pH, ou à "acide faible" ( $-\text{CO}_2^-$  ;  $-\text{PO}_3^{2-}$  ;  $-\text{HPO}_2^-$ ), dont l'activité d'échange dépend du pH en raison du pKa des groupes greffés. L'hydrophilicité de la membrane dépend en partie de la nature des sites d'échange. Le nombre de moles de sites d'échange par unité de masse de membrane sèche reflète la capacité

d'échange du matériau membranaire. Les cations mobiles (contre-ions) sont transférés à travers la MEC, tandis que les anions portant la même charge que les sites fonctionnels (co-ions) sont exclus de la membrane, du moins pour des concentrations en électrolyte relativement faibles (domaine d'exclusion de Donnan).

### b) Membranes échangeuses d'anions (MEA)

Elles possèdent des sites fonctionnels chargés positivement tels que :  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{RNH}_2^+$ ,  $-\text{R}_2\text{NH}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{P}^+$ . De la même manière que pour les MEC, les MEA peuvent être classées en fonction de la capacité de leurs groupes à échanger les ions mobiles de charge opposée (les anions). Elles peuvent être soit de type "base forte" (par exemple  $-\text{NH}_3^+$ ), soit de type "base faible" ( $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$ ). Dans ce dernier cas, l'activité de l'échange ionique dépendra également du pH, en raison du pKa des groupes fonctionnels.

### I.3.2. Membranes bipolaires :

Elles résultent généralement de l'association de deux couches échangeuses d'ions d'épaisseurs comparables et accolées, l'une est échangeuse de cations et l'autre échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile [14,15]. Elles peuvent également consister en une seule couche dont une ou deux faces sont modifiées de manière appropriée [16]. Ces membranes ont la capacité de dissocier les molécules d'eau en protons et ions hydroxydes sous l'effet d'un champ électrique, permettant une réaction dans la jonction bipolaire de la membrane [17,18]. La structure principale d'une membrane bipolaire en utilisation est illustrée par un schéma (figure I.3).

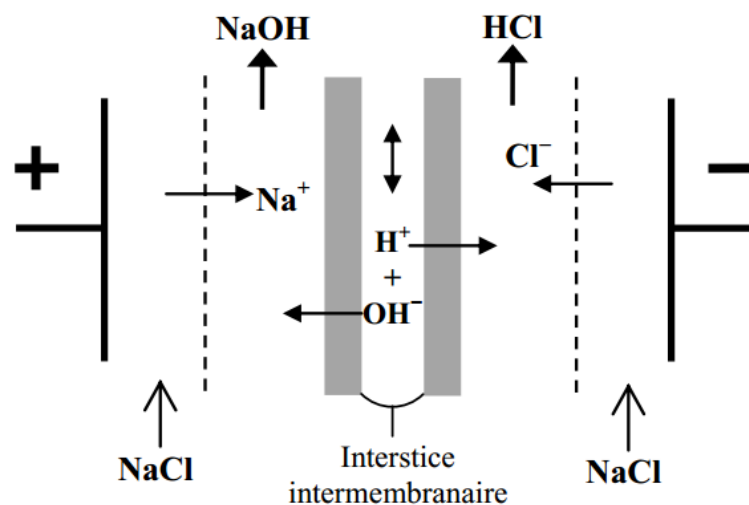


Figure I.3: Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire [19].

### **I.3.3. Membranes mosaïques:**

Elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane. Ces membranes possèdent une perméabilité très élevée pour les sels et font l'objet d'essais en piézodialyse [10, 20].

### **I.3.4. Membranes amphotères**

Ces membranes comprennent à la fois des sites positifs et des sites négatifs entremêlés à l'échelle moléculaire [21].

## **I.4. Propriétés des membranes échangeuses d'ions**

Pour être utilisées dans un procédé électro-membranaire, les MEI doivent satisfaire à des exigences spécifiques. Différentes propriétés sont prises en considération: structurales, mécaniques et physico-chimiques [11,12,20].

❖ **Les propriétés structurales:** Ces propriétés concernent :

- La texture (homogène ou hétérogène)
- Le type de membrane (MEA et MEC) associé à la nature du groupe échangeur (acide/base fort ou acide/base faible).
- La présence ou l'absence d'une trame renforçant la membrane
- La nature chimique de la matrice organique qui porte les groupements fonctionnels (polyéthylène, etc...).

❖ **Les propriétés mécaniques :**

Les propriétés mécaniques comprennent notamment, l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane. Les propriétés essentielles sont une bonne résistance mécanique pour permettre une longue durée d'utilisation de la membrane et une bonne tenue mécanique de celle-ci dans l'empilement de fonctionnement (souvent, on utilise de grandes surfaces de membrane). D'autre part, les membranes doivent conserver leur stabilité dimensionnelle malgré les variations du taux de gonflement dues aux changements de la force ionique des solutions.

**❖ Les propriétés physico-chimiques :**

Les propriétés physico-chimiques essentielles que doivent présenter les membranes échangeuses d'ions sont:

- une capacité d'échange suffisante ;
- une grande perméabilité : la membrane doit être hautement perméable aux contre ions et imperméable aux co-ions, ceci se traduit par une bonne sélectivité anion-cation lors des procédés de séparation à membrane ;
- une faible résistance électrique : cette propriété est particulièrement importante pour l'obtention d'un flux de matière élevé et d'une faible consommation énergétique ; la faible résistance électrique est liée à une mobilité élevée des contre-ions sous l'action d'un gradient de potentiel électrique ;
- une grande inertie à l'égard des produits chimiques agressifs.

Enfin, pour qu'une membrane électrolytique soit commercialement viable, son coût de production doit être faible.

**I.4.1. Exclusion ionique et potentiel de Donnan :**

Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliciter le phénomène d'exclusion ionique.

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de DONNAN [21]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente: le potentiel de DONNAN. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre, la concentration des co-ions est supérieure dans la solution par rapport à la membrane (exclusion de DONNAN). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en cations) et la solution (riche en anions).

Puisque l'électro-neutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient empêcher le gradient de concentration. Un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre (figure I.4). Cette différence de potentiel électrique est appelée potentiel de Donnan [22].

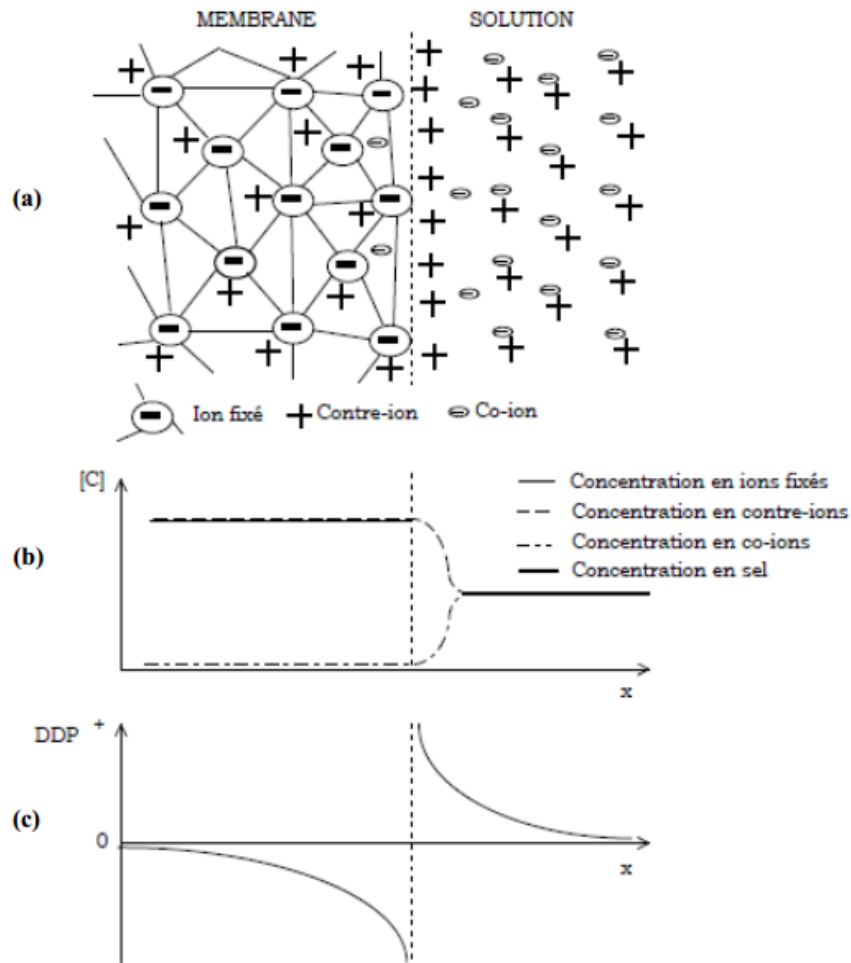


Figure I.4: Schéma illustrant : (a) La distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations, (b) Le profil de concentration et (c) Le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution [22].

#### I.4.2. Résistance électrique des membranes

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuse d'ions. Elle détermine le besoin en énergie électrique pour l'utiliser dans un procédé membranaire. Ainsi, dans les cellules électrochimiques ou dans les modules de séparation à gradient de potentiel électrique, la résistance électrique totale est essentiellement due aux membranes. Pour cette raison, la résistance électrique des membranes doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées et de limiter la consommation d'énergie électrique.

Cette résistance électrique dépend non seulement de la nature des ions qui transportent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère (valence et taille des contre ions) [23, 24], de sa teneur en eau et de son degré de réticulation et de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée [25].

Afin de comparer différentes membranes, il est nécessaire d'effectuer les mesures de conductivité dans des solutions de même nature et de même concentration et d'introduire la notion de conductivité spécifique de la membrane car ainsi l'on tient compte de l'épaisseur de celle-ci :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S}$$

Où :

e: est l'épaisseur de la membrane en cm,

S: est la surface en cm<sup>2</sup> et

R: est la résistance électrique en  $\Omega$ .

$\sigma$  : a donc pour unité  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### I.4.3. Permsélectivité

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions. La permsélectivité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations [26]. La permsélectivité d'une membrane à un ion donné  $\phi$  est quantifiée par le nombre de transport défini comme étant la fraction de courant transportée par cet ion. Elle est donnée par l'expression suivante [11,27] :

$$\phi = \frac{\bar{t} - 1}{1 - t}$$

Où  $\bar{t}$  et  $t$  sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Dans une membrane idéalement permsélective, en application du principe de Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a  $\phi=1$ .

### I.4.4. Taux de gonflement :

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène de gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont: un faible taux de réticulation, un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion, une forte capacité d'échange, une solvataion importante, une faible valence des contre -ions et une faible concentration de la solution externe. La teneur en eau (le taux de gonflement) peut être exprimée en nombre de molécules d'eau

par site ionique ou en masse d'eau par gramme de membrane sèche [10,28]. Il est déterminé expérimentalement grâce à la relation :

$$Tg = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{sèche}} \times 100$$

Où :

$m_{humide}$  : est la masse de la membrane humide.

$m_{sèche}$  : est la masse de la membrane sèche

#### I.4.5. Capacité d'échange :

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés [29]. Ainsi, la capacité d'échange peut être déterminée soit par titrage acido-basique [30,31] ou par l'utilisation de marqueurs radioactifs [10,32].

#### I.4.6. Diffusion

En l'absence de champ électrique, si une MEI sépare deux solutions de concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, le transfert ionique qui s'effectue du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré s'appelle la diffusion ionique. Lorsque les concentrations des solutions sont identiques de part et d'autre de la membrane, il subsiste un flux d'autodiffusion des espèces ioniques qui s'effectue tout en respectant un bilan de transfert de matière nul à travers la membrane [33].

### I.5. Applications des membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions sont utilisées dans quatre grands domaines :

- **La dialyse:** Cette technique implique le transport par diffusion de solutés neutres selon leurs gradients de concentration, à travers une MEI [11,34].
- **L'électrodialyse:** Il s'agit d'une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées, minérales ou organiques dissoutes, sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'effet d'un champ électrique [11, 35].

- **La dialyse de Donnan ou dialyse ionique croisée** : Cette méthode consiste à échanger les contre-ions de deux solutions d'électrolytes séparés par une MEI, sous l'effet du gradient de concentration de l'un d'eux, voire des deux électrolytes [11, 36].

- **Les piles à combustible** : Dès le début des programmes spatiaux, notamment lors de la mission Gemini (NASA), les piles à combustible de type polymère-électrolyte solide ont été retenues en raison de leur simplicité de construction et de leur fiabilité de fonctionnement. Les membranes disponibles à cette époque étaient constituées de copolymère polystyrène divinylbenzène inséré dans une matrice fluorocarbonée inerte. Néanmoins, ce type de membrane s'est révélé insuffisant en termes de stabilité dans le temps. Ce n'est qu'avec l'apparition des membranes perfluorosulfoniques de type Nafion®, produites par Du Pont®, que les piles à membranes échangeuses de protons ont connu un développement spectaculaire et prometteur. Ce type de pile à combustible est envisagé comme un générateur électrique dont l'autonomie pourrait rivaliser avec celle des moteurs thermiques [11,37].

## **I.6. Membranes polymères à base de PVA**

Dans cette étude, d'alcool polyvinylique, noté par l'abréviation PVA, a été choisi comme polymère principal pour les membranes en raison de ses nombreuses propriétés : il est soluble dans l'eau, non toxique, non chargé et de faible coût. De plus, il est utilisé dans de nombreuses applications dans divers domaines.

### **I.6.1. L'alcool polyvinylique PVA :**

L'alcool polyvinylique, également connu sous l'abréviation anglaise PVA pour polyvinyl alcohol, a été découvert en 1924 par les scientifiques allemands Hermann et Haehnel [38]. Ce polymère hydroxylé est composé d'une chaîne principale de carbones liée à des groupements hydroxyle, avec une structure représentée par  $(\text{CH}_2\text{-CH-OH})_n$  [39,40].

Le monomère d'alcool vinylique est instable, ce qui signifie que le PVA n'est pas synthétisé par polymérisation, mais par hydrolyse du poly(acétate de vinyle). Les monomères d'acétate de vinyle sont utilisés comme matière première pour la polymérisation du PVA dans le processus de production commerciale. Dans ce processus, l'hydrolyse partielle contrôlée de l'acétate de vinyle est réalisée dans des conditions alcalines (c'est-à-dire dans un environnement de NaOH aqueux) où les groupes hydroxyle remplacent partiellement ou presque entièrement les groupes ester de l'acétate de vinyle. Cette réaction produit un précipité de PVA [41, 42].

### I.6.2. Caractéristiques du PVA :

Les caractéristiques du PVA sont étroitement liées à sa méthode de préparation, à savoir une hydrolyse complète ou partielle du poly(acétate de vinyle) [41-43]. Par conséquent, le PVA peut être classé en deux catégories : entièrement hydrolysé et partiellement hydrolysé (Figure I.5). La variation de la longueur de la chaîne de poly(acétate de vinyle) et des conditions d'hydrolyse donne lieu à des produits de poly(alcool vinylique) aux propriétés différentes, notamment en termes de poids moléculaire, de solubilité, d'adhérence et de flexibilité. Le Tableau I.2 résume les propriétés physico-chimiques générales du PVA.

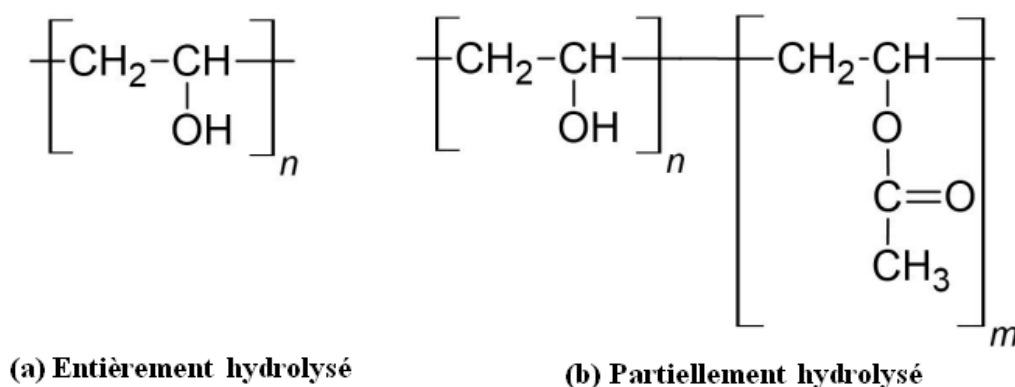


Figure I.5 : Structures chimiques du PVA [41,42].

**Tableau I.2 :** Propriétés physiques et chimiques générales du PVA [41,42].

Propriété	Description
Poids moléculaire	30,000 à 200,000 g/mol
Apparence physique	Blanc à couleur crème, poudre ou granulaire, inodore
Solubilité	Soluble dans l'eau. Insoluble dans les huiles, les cétones, les ester, les hydrocarbures aromatique et aliphatique.
Densité	1.19-1.31 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	180-230 °C
Propriétés thermiques	Décoloration : ~150 °C
	Assombrissement: >150 °C
	Décomposition: ~200 °C
Viscosité	2.5-110.0 m Pa.s
Température de transition vitreuse	75-85 °C

Formule structurelle	
Complètement hydrolysé	$(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$
Partiellement hydrolysé	$(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n(-\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3-)_m$
Formule empirique	
Complètement hydrolysé	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$
Partiellement hydrolysé	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_m$
Degré d'hydrolyse	
Complètement hydrolysé	98.0-99.8
Partiellement hydrolysé	71.5–96.0%

Ce tableau résume les propriétés physiques et chimiques générales de l'alcool polyvinylique (PVA), en mettant en évidence sa solubilité dans l'eau, son hydrophilicité, ses propriétés mécaniques, et sa résistance à divers produits chimiques. Le PVA est également non toxique, non chargé et peu coûteux. Grâce à ses propriétés remarquables, il est utilisé dans diverses applications, notamment dans le domaine des systèmes électrochimiques.

Ainsi, le PVA est l'un des polymères qui possède de propriétés importantes telles qu'une bonne capacité de formation de films, une excellente stabilité thermique et mécanique et une capacité de réticulation chimique favorable et un coût de production relativement faible [44-47]. Cependant, en ce qui concerne ses propriétés électriques, le PVA est un isolant car il ne possède pas de groupes fonctionnels chargés tels que les groupes acide sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ou carboxylique ( $-\text{COOH}$ ) [48-50]. En effet, sa conductivité, à l'état sec, est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  [46,51-53], ce qui est nettement insuffisant pour envisager l'utilisation du PVA pur en tant qu'électrolyte dans les cellules électrochimiques.

D'autre part, grâce à la présence de groupes hydroxyles libres qui lui confèrent son caractère hydrophile, le PVA peut facilement former des liaisons hydrogène avec des acides minéraux, des bases ou des sels [47, 54-57], conduisant à la formation de complexes ou de membranes polymériques. Ces complexes peuvent avoir une conductivité ionique bien supérieure à celle du polymère pur. La modification de la matrice PVA peut ainsi améliorer la conductivité des membranes à base de PVA. Des études antérieures ont montré que les membranes PVA peuvent être modifiées par trois méthodes différentes : la copolymérisation par greffage [58], la réticulation physique et chimique [59], et le mélange de polymères [60]. Ces approches visent à améliorer les propriétés physico-chimiques des membranes de PVA et à favoriser leur utilisation dans des dispositifs électrochimiques tels que les piles à combustible.

Pour cette raison, le PVA doit être modifié par greffage sur la chaîne polymère des sources de protons, ce qui constitue une meilleure option pour améliorer à la fois sa conductivité protonique et son hydrophilicité [51,61-63]. En effet, un donneur de groupe acide, tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, a le potentiel d'être utilisé comme greffant dans le mélange de PVA pour augmenter sa conductivité [64,65]. Ainsi, l'introduction de groupements acide phosphorique au sein des membranes à base de PVA les rend hydrophiles.

L'acide ortho-phosphorique est un acide minéral fort de formule chimique :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Figure I.6) [66,67]. Il est très soluble dans l'eau, l'éthanol et d'autres solvants. Grâce à son mécanisme intra-moléculaire de transfert de protons, il possède une conductivité électrique élevée, ce qui, lorsqu'il est incorporé dans un système polymère, devrait améliorer les performances électriques [68-71]. A cet effet, De nombreuses études ont été orienté vers le développement de nouveau type d'électrolyte polymère acide (ou membrane) à base de PVA et d'acide phosphorique. Il a été constaté que la structure amorphe du PVA augmente avec une concentration croissante de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , entraînant une mobilité des cations  $\text{H}^+$  de  $\mu_{\text{H}^+} \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [66]. Ces études ont également montré que ces membrane électrolytiques solides présentent, à température ambiante, une conductivité protonique relativement élevée (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ), des propriétés mécaniques en particulier la flexibilité du design convenables et à moindre coût [68-71].

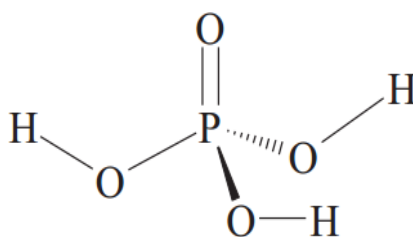


Figure I.6 : Formule développée de l'acide phosphorique

D'autre part, un autre paramètre important à prendre en considération est la capacité d'échange des membranes à base de PVA. En effet, ces membranes cationiques  $\text{PVA-PO}_4^-$  échangent naturellement les contre-ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , lors de leur utilisation dans des systèmes électrochimiques, qu'ils soient générateurs ou électrolyseurs. De ce fait, deux types de membranes cationiques,  $\text{PVA-H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{PVA-HNa}_2\text{PO}_4$ , seront étudiés dans ce travail afin de comprendre leurs performances et leur efficacité dans les applications électrochimiques.

# **Chapitre II**

## **Protocole Expérimental**

## II. Protocole expérimental

### II.1. Produits chimiques utilisés

Deux types de membranes ont été élaborées au laboratoire à partir de l'alcool polyvinylique (PVA) de type Prolabo, avec un poids moléculaire moyen de 72.000. Le PVA est utilisé sans aucune purification ou modification préalable. Les additifs au PVA dans les membranes sont : l'acide ortho-phosphorique de type Sigma Aldrich, de pureté égale à 85% et de densité de 1,71 et l'hydrogénophosphate de sodium hydraté ( $\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de type Prolabo, Normapur pour analyse.

Pour les caractérisations électriques et électrochimiques, nous avons utilisé les solutions électrolytiques préparées par dilution des solutions mères. Ces solutions mères ont été préparées à partir de réactifs chimiques purs, destinés à l'analyse, et qui sont :

- Acide chlorhydrique (HCl) de type Sigma Aldrich, de pureté égale à 37% et de densité de 1,2.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de type Prolabo, à une concentration de 1M.
- Chlorure de sodium (NaCl) de type Sigma Aldrich et de concentration de 1M.
- Sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ ) de type Analysis, à une concentration de 2M.
- Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de type Prolabo, à une concentration de 0,5M.
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de type Prolabo, à une concentration de 0,5M.

### II.2. Préparation des membranes à base de PVA

#### II.2.1. Membranes protoniques

Les membranes à base de PVA ont été préparées selon la même procédure décrite dans [46, 51]. Une masse de 0,65 g de PVA a été insérée dans un bécher de 100 mL contenant 80 mL d'eau, et soumise à une agitation intense à l'aide d'un agitateur magnétique et à température de chauffage égale à 85°C. Ce processus est effectué jusqu'à la dissolution complète du PVA en formant une solution homogène et visqueuse. A cette solution, 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentré (85%), ce qui représente 10% en poids du mélange PVA- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , est ajouté toujours sous agitation. La nouvelle solution est maintenue à 50°C pendant 16 heures sous agitation. Ensuite, le système est porté à une température de 85°C jusqu'à ce que le volume atteigne 20 mL. Ainsi, le gel résultant est transféré dans une boîte de Pétri après lequel on s'assure de l'élimination des bulles d'air de la surface du gel. Le gel résultant est laissé à l'air ambiant pendant environ 5 jours jusqu'à

l'évaporation totale du solvant. Enfin, un film de membrane détachable de boîte de Pétri, d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres, est obtenu. Ce film est stocké, pour une utilisation ultérieure, dans un flacon hermétique pour éviter son déshydratation. Juste avant son utilisation, un disque de ce film, d'un diamètre de 3 cm, est coupé pour servir comme séparateur des deux compartiments électrolytiques des cellules à double électrolytes.

Ces membranes cationiques obtenues seront notés dans les paragraphes suivants, de ce travail, par l'abréviation : PVA-H.

### II.2.2. Membranes sodiques

De manière similaire, une masse de 0,54g de PVA a été insérée dans un bécher de 100 mL contenant 80 mL d'eau, et soumise à une agitation intense à l'aide d'un agitateur magnétique et à température de chauffage égale à 85°C. Ce processus est effectué jusqu'à la dissolution complète du PVA en formant une solution homogène et visqueuse. Ensuite, une masse de 0,075 g de  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$ , correspondant à 10 % en masse du mélange PVA- $\text{HNa}_2\text{PO}_4$ , a été ajoutée à la solution précédente. Cette nouvelle solution est maintenue à 50°C pendant 16 heures sous agitation.

Le système est subit une agitation à une température de 85°C jusqu'à ce que le volume soit réduit à 20 mL. Ainsi, le gel obtenu est transféré à une boîte de Pétri pour élaborer les membranes après séchage. Le gel est laissé à l'évaporation, en éliminant éventuellement les bulles d'air, à l'air ambiant pendant environ 5 jours. En fin, un film détachable de la boîte de Pétri de quelques dizaines de micromètre est obtenu. Ce film est stocké, pour utilisation ultérieure, dans un flacon hermétique pour maintenir son état d'hydratation. Juste avant son utilisation, un disque de ce film, de 3 cm de diamètre, est coupé et placé entre les deux compartiments qui seront par la suite remplis de solutions acide et basique à séparer.

De même, ces membranes cationiques obtenues seront notés, dans la suite de ce travail, par l'abréviation : PVA-Na.

Les membranes à base de PVA préparée (PVA-H et PVA-Na) ont été soumises à un processus de lavage, avec de l'eau distillée pendant au moins deux heures, avant toute mesure de conductivité ionique et avant leur utilisation en tant que membranes électrolytiques. Ce lavage a pour but d'éliminer tout excès d'additifs ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$ ) libres et non greffés dans les chaînes polymériques des membranes.

## II.3. Matériel utilisé

### II.3.1. Electrodes :

- L'électrode de travail utilisée est soit : un disque de carbone de 5 mm de diamètre, enrobé d'une résine inerte ou un disque en or enrobé de téflon et de 1 mm de diamètre.
- L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, permettant d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, car le potentiostat ne contrôle que la différence de potentiel entre deux électrodes. De ce fait, il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. Dans ce travail, une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl, KCl 3 M) a été utilisée en raison de son bon fonctionnement dans le milieu électrolytique employé. Sa tension, constante et reproductible, est de 0,222V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).
- L'électrode auxiliaire, ou contre-électrode, assure le passage du courant dans la cellule et permet sa mesure. Elle est également un disque de charbon de 5 mm de diamètre.

### II.3.2. Cellule

La cellule utilisée dans cette étude est une cellule en plexiglas de type MFC Microbial Fuel Cell Box Electrolyzer Zinc Air. Elle est constituée de deux éléments identiques (figure II.1) disposés côte à côte et assemblés à l'aide de quatre vis en acier inoxydable 304 (X5CrNi18-9). Ainsi, pour garantir l'étanchéité entre les éléments, un joint en silicone est placé. Chaque chambre a un volume de 7 mL avec des dimensions de 50x50x22 mm<sup>3</sup>.



Figure II.1 : Les éléments constitutifs de la cellule (à gauche) avec les accessoires d'assemblage de ces éléments et une photo de la cellule assemblée (à droite).

### II.3.3. Appareillage:

Le montage utilisé pour mener à bien l'étude électrique et électrochimique comprend essentiellement un Potentiostat de type Solartron 1287 couplé à un Impédance-mètre de type 1260 (Figure II.2). L'interface 1287A est dotée de deux voltmètres numériques de haute résolution permettant de réaliser des mesures simultanées de la tension et du courant. En effet, elle a une excellente résolution de mesure permettant une précision allant jusqu'à  $1 \mu\text{V}$  pour les électrodes de référence et  $1 \text{ pA}$  pour l'électrode de travail, ce qui en fait un choix idéal pour les mesures où les niveaux de signal sont extrêmement faibles.

L'impédancemètre Solartron (1260) utilise un algorithme de corrélation monosinusoidale qui offre un excellent bruit et un rejet harmonique. La technique Analyse de Réponse en Fréquence (FRA) est particulièrement puissante pour les applications électrochimiques puisque les niveaux du signal sont généralement très faibles (de l'ordre du millivolt), et sont inévitablement enfouis dans le bruit. Avec la combinaison 1287A/1260A, il est possible de caractériser des cellules avec une très large plage d'impédance.

Les logiciels d'exploitation CorrWare et ZPlot sont spécialement conçus pour exécuter une large gamme d'essais électrochimiques, nécessaires à toute étude électrique ou électrochimique. Ainsi, les données acquises peuvent être valorisées par les logiciels : CorrView et ZView. Ces logiciels permettent des analyses en contrôlant les courbes résultantes en temps réel.



Figure II.2 : Appareil Potentiostat Solartron 1287 couplé à un Impédance-mètre de type 1260.

## II.4. Techniques expérimentales :

Avant d'être utilisées en tant que membrane électrolytique solide, les différentes membranes à base de PVA élaborées sont caractérisées par : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour la caractérisation électrochimique, nous avons utilisés la voltampérométrie et la chronopotentiométrie.

### II.4.1. Diffraction de rayons X

#### a) Principe :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet de déterminer la nature du corps étudié et sa structure. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau [72,73].

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire notée  $d_{hkl}$  (figure II.3). Les indices  $hkl$  se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (II. 1)$$

avec :

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire,

$n$  : ordre de la diffraction,

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X.

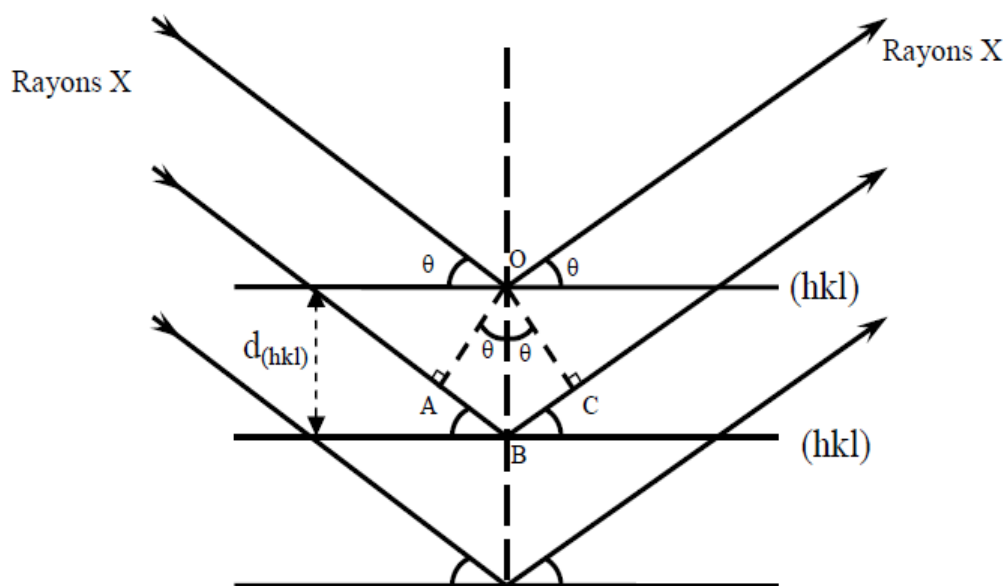


Figure II.3 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),

$\theta$  : angle de Bragg [74].

#### b) Conditions d'analyse :

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre des rayons X à haute résolution MRD, Panalytical (ISM). Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode en cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  en utilisant la radiation  $K\alpha$  dans l'intervalle de  $2\theta$  entre 1 et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,01 \text{ degré s}^{-1}$ .

#### II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La technique FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance) est une technique d'analyse de surface qui permet de sonder une épaisseur d'environ  $10 \mu\text{m}$  [75]. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet également, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

##### a) Principe :

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie  $E_1$  vers un état d'énergie supérieure  $E_2$ . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  sont absorbées par une molécule affectent l'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en

infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [76].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.4 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

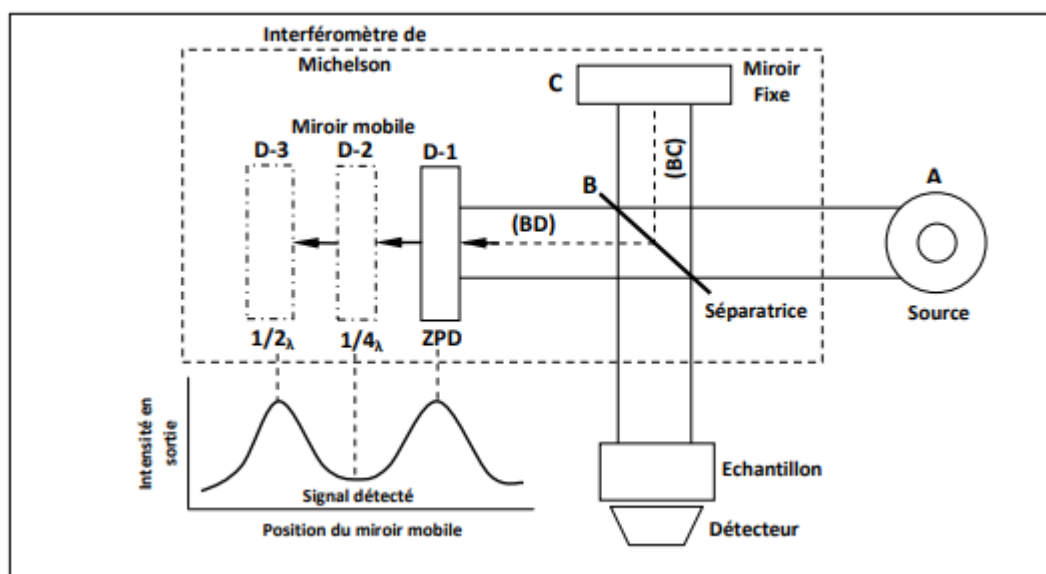


Figure II.4: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [77]. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique

appelée transformée de Fourier. Les informations tirées des spectres infrarouges sont de deux sortes [76]:

**b) Informations qualitatives:** les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau II.1 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

**c) Informations quantitatives:** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Tableau II.1: Fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques [76,77].

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
Alcane	$\text{CH}_x$ stretching	2950-2850
	$\text{CH}_x$ déformation	1500-1400
Insaturé	$\text{CH}_x$ stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> < 3 <sup>aire</sup> < Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395 ou 1320-1210
	OH déformation	950-900
Sel de l'acide	$\text{COO}^-$ stretching antisymétrique	1615-1650
	$\text{COO}^-$ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720

	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 (1 aire > 2aire)
	NH déformation	1650-1550 (1 aire > 2aire > Arom.)
	C-N stretching	1350-1250 (1 aire < 2aire < Arom.)
Amide	ide NH stretching	3350-3070 (1 aire > 2aire)
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1 aire > 2aire)
	C-N stretching	1180-1040 (1 aire < 2aire)
Nitrile	N≡C	2250
Halogène	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

#### d) Conditions d'analyse:

Dans ce travail, les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un appareil Spectrometer TF-IR, Agilent technologies Cary 630 KBr Engine. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine du nombre d'onde de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

#### a) Principe :

La conductivité protonique des complexes électrolytiques préparés dans ce travail a été déterminée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette méthode permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes.

En mode potentiostatique, la méthode consiste à appliquer au système une tension sinusoïdale  $E(\omega)$  de faible amplitude et à mesurer le courant qui en résulte. La tension appliquée doit être faible (typiquement entre 10 et 50 mV) afin de rester dans le domaine de linéarité du système (figure II.5). Ainsi, la réponse à la perturbation est un courant  $I(\omega)$  sinusoïdal qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée [78,79].

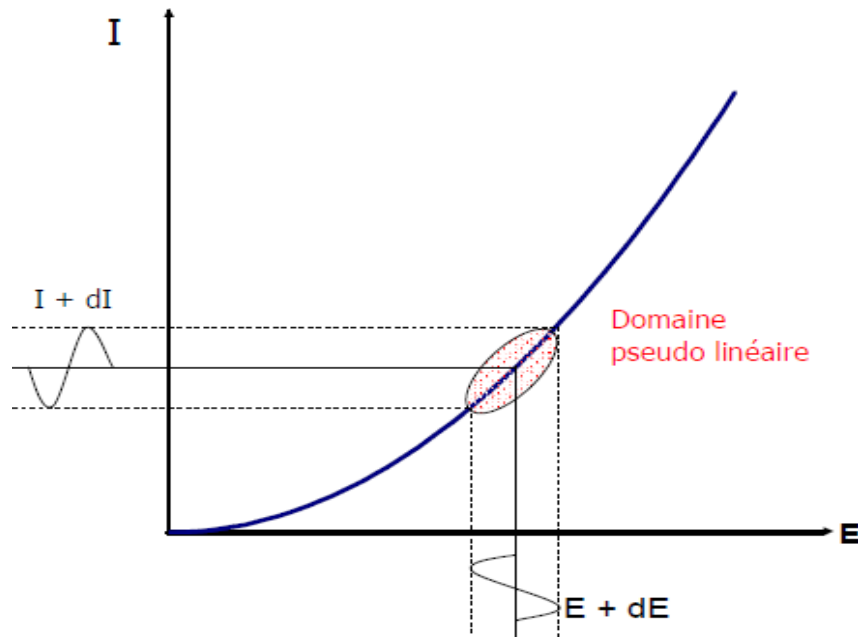


Figure II.5 : Domaine de pseudo-linéarité du système [78].

L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (\text{II. 2})$$

où  $|Z|$  est le module,  $\varphi$  le déphasage et  $j^2 = -1$ .

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisés, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de  $Z(\omega)$  en fonction de sa partie réelle) et le diagramme de Bode ( $\log |Z|$  et  $\varphi$  en fonction de  $\omega$ ). Dans ce travail, le type de représentation utilisé fut le diagramme de Nyquist (figure II.6).

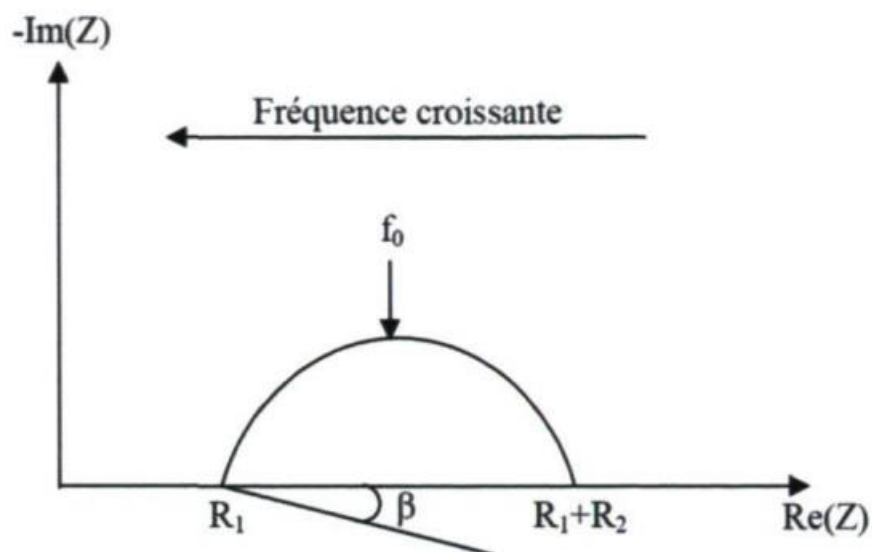


Figure II.6: Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist [78,79].

### Interprétation des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist sont constitués d'un arc de cercle qui peut, expérimentalement, être décentré par rapport à l'axe des réels (Figure II. 6). La distribution en fréquence pour l'arc de cercle obéit à l'équation II.3 :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}} \quad (\text{II. 3})$$

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

Le paramètre caractéristique de l'arc de cercle observé qui nous intéresse dans cette étude est la résistance  $R_2$ . A partir de ce paramètre, il est possible de calculer la conductivité protonique en utilisant l'équation II.4 :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \times \frac{d}{S} \quad \text{II. 4}$$

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

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

#### b) Conditions d'enregistrements :

Les mesures de la conductivité ionique ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre de type Solartron 1260 relié à une interface Solartron 1287 et piloté par micro-ordinateur muni de logiciels d'exploitation : Zplot et Zview, dans une gamme de fréquence située entre 1 et  $10^6$  Hz en raison de 10 points par décade, en utilisant un potentiel (ac) d'amplitude 10 mV.

### II.4.4. Voltampérométrie

#### a) Principe

La voltammétrie est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel [80].

En voltampérométrie, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant  $I$  est mesuré en fonction du potentiel  $E$ . Les courbes  $I = f(E)$  obtenues sont appelées voltammogrammes. La variation du potentiel  $E$  peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant  $I$  dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique,  $I_f$ , et le courant capacitif,  $I_c$ . On distingue deux types principaux de voltampérométrie [81].

- La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel  $E$  à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant (Figure II.7) La courbe de polarisation  $I = f(E)$  peut caractériser les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée.

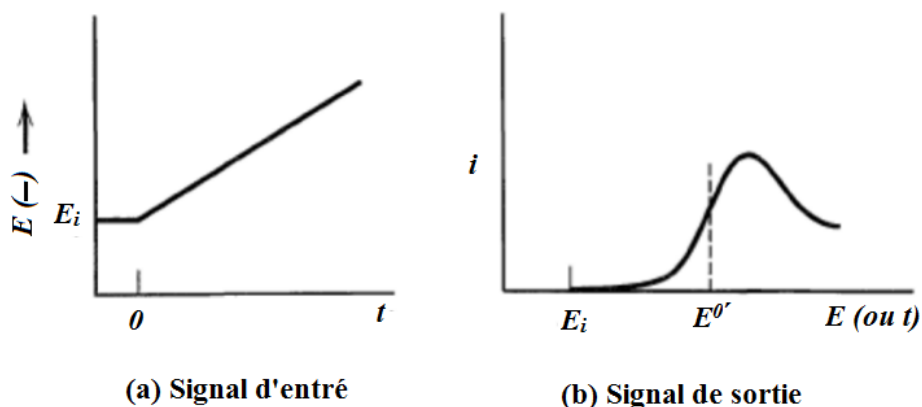


Figure II.7 : Schéma représentant les signaux : (a) d'entrée et (b) de sortie de la voltampérométrie linéaire [81].

- La voltammétrie cyclique (CV : cyclic voltammetry) qui est basée sur un balayage linéaire aller/retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes  $I = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé (Figure II.8). Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

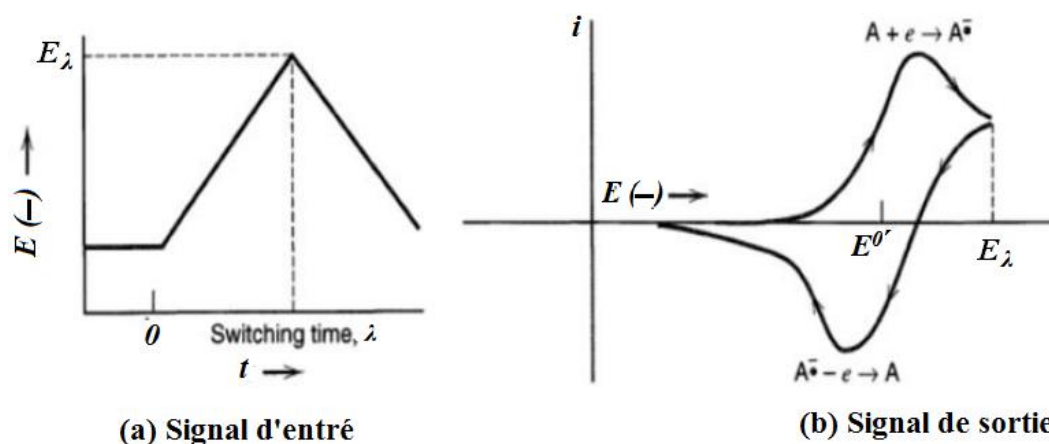


Figure II.8 : Schéma représentant les signaux : (a) d'entrée et (b) de sortie de la voltampérométrie cyclique [81].

### b) Conditions d'enregistrement

Les voltampérogrammes sont enregistrés en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail entre les deux limites  $E_{\min}$  et  $E_{\max}$  avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. La limite inférieure  $E_{\min}$  est prise égale à  $-1.9$  V/Ag/AgCl pour l'étude dans  $H_2SO_4$  et dans le cas de l'utilisation d'un double électrolyte et de  $-2.4$  V/Ag/AgCl pour l'électrolyte alcalin. Cependant, la limite supérieure  $E_{\max}$  est de 1.6 V/Ag/AgCl pour le milieu acide et de 0.8 V/Ag/AgCl si la cellule contient du NaOH ou un double électrolyte.

## II.4.5. Chronopotentiométrie

### a) Principe

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode de travail et enregistré la variation de son potentiel en fonction du temps. C'est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques. Ainsi, la capacité expérimentale et l'énergie stockée dans une batterie sont déduites directement des diagrammes chronopotentiométriques [80].

### b) Conditions d'analyse

Dans cette partie d'étude, nous avons imposé des courants de décharge et de charge d'intensité constante et égale à  $0,01$  mA cm<sup>-2</sup>. Le signal enregistré est une tension qui varie avec le temps. Ainsi, le temps de transition enregistré indique une concentration interfaciale nulle et peut être utilisé pour déterminer les performances électrochimiques du générateur.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

### III. Résultats et discussion

Ce chapitre présente les principaux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation. Tout d'abord, les membranes cationiques à base de PVA ont été caractérisées par : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, une caractérisation par dosage pH-métrique a été nécessaire pour déterminer la capacité d'échange ionique (CEI).

#### III.1. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes de rayons X relatifs au PVA pur et aux membranes cationiques : PVA-H et PVA-Na sont représentés sur la figure III.1.

Le diffractogramme enregistré sur un film de PVA pur (Figure III.1a) montre une raie assez large centré vers  $2\theta = 20^\circ$ , caractéristique d'une structure amorphe du polymère [46, 51]. De même, les diffractogrammes des membranes : PVA-Na (Figure III.1b) et PVA-H (Figure III.1c) présentent une allure générale similaire à celle du PVA pur. Cependant, la hauteur du pic dans le diffractogramme du PVA-Na est légèrement diminuée après l'ajout de l'hydrogénophosphate de sodium hydraté ( $\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Alors que, l'intensité du pic dans le diffractogramme du PVA-H est presque réduite à moitié par rapport à celle du PVA pur. Le greffage des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{Na}_2\text{PO}_4^-$  accentue le caractère amorphe de ces membranes, ce qui montre l'effet plastifiant de ces espèces. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [69, 82, 83]. Ainsi, aucune raie supplémentaire, relative aux additifs, n'a été détectée sur les diagrammes. Ceci prouve la solubilisation des additifs dans la matrice polymère.

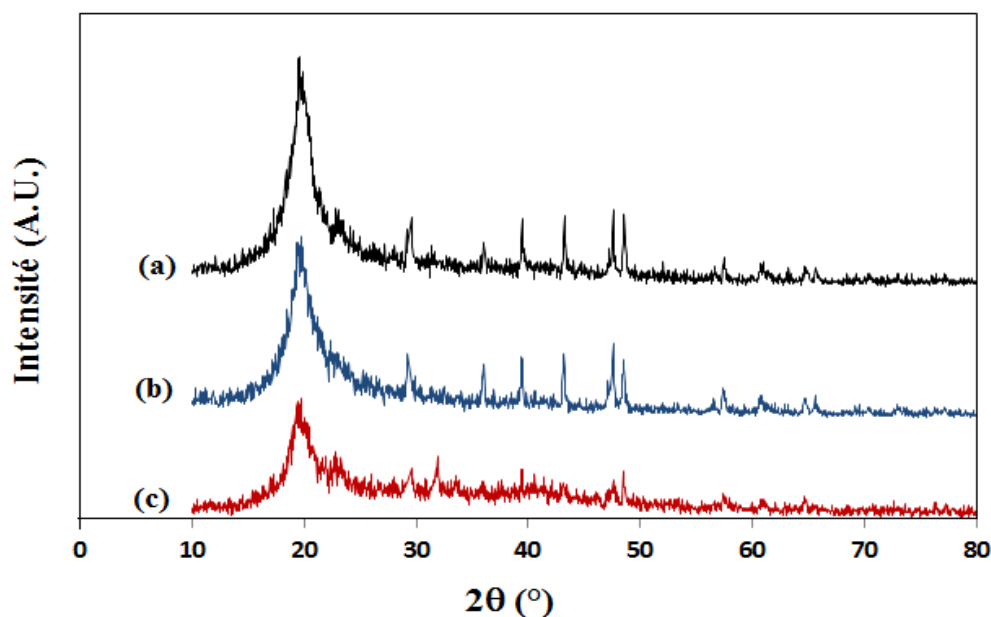
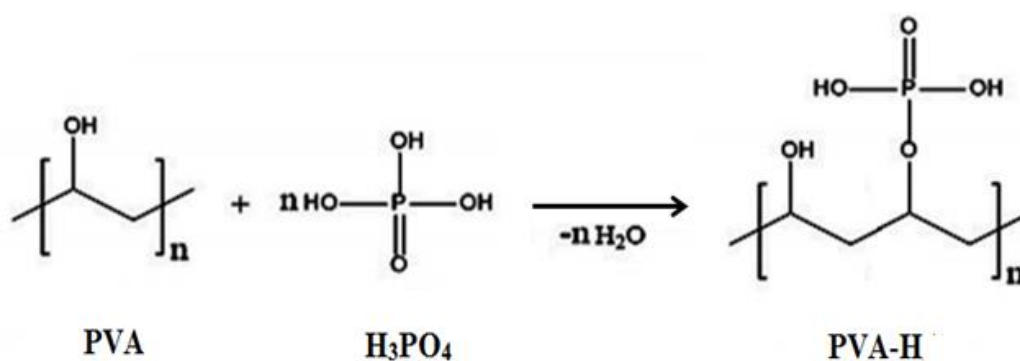


Figure III.1: Diffractogrammes des rayons X enregistrés sur des films de : (a) PVA pur, (b) PVA-Na et (c) PVA-H.

### III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les membranes à base de PVA étudiées dans ce chapitre sont également caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les interactions pouvant se produire entre les composants des membranes PVA-H et PVA-Na. En particulier, l'interaction engendrée par la substitution du groupement O-H de l'alcool polyvinylique par l'anion des additifs ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$ ) sera examinée de manière approfondie. Cette interaction pourrait conduire à la formation de la liaison C-O-P, indiquant l'esterification des groupements OH du PVA par le phosphate utilisé, selon la réaction suivante écrite dans le cas de l'action de l'acide ortho-phosphorique sur le groupement alcool [84]:



La figure III.2 montre les spectres infrarouges des films du PVA et des membranes monopolaires PVA-H et PVA-Na. Le spectre relatif au PVA (courbe a) montre la présence de quatre bandes, situées à 3353, 2952, 2917 et 1094  $\text{cm}^{-1}$ , attribuables respectivement à la vibration des groupements O-H,  $\text{CH}_2$ , CH et C-OH [46,51].

Sur les spectres des membranes PVA-H et PVA-Na, nous pouvons constater que les trois premières bandes caractéristique du PVA pur, reste sans aucun changement important après le greffage des additifs ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$ ). Cependant, la bande relative à la vibration du groupement C-OH, qui avait apparu à 1094  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du PVA, devient plus large et montrant l'apparition d'une nouvelle raie vers 1013  $\text{cm}^{-1}$  dans la membrane PVA-H (courbe b). Cette dernière bande est vraisemblablement attribuable à la vibration du groupement C-O-P formé. Ceci indique qu'une partie des groupements OH du PVA a été estérifiée par l'acide phosphorique [46,51,66]. D'autre part, sur le spectre IR relatif à la membrane PVA-Na (courbe c), la bande relative à C-OH, qui était à 1094  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du PVA, devient plus étroite sans déplacement (1093  $\text{cm}^{-1}$ ) significatif. Cependant, aucune bande supplémentaire relative à la vibration du groupement C-O-P n'a été observée.

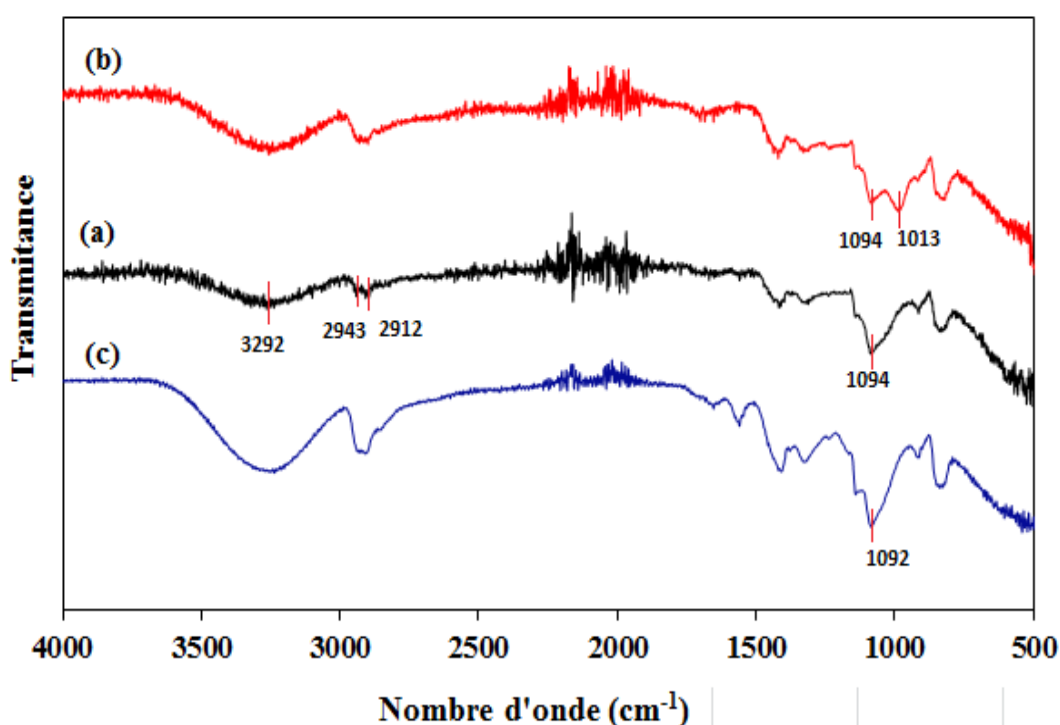


Figure III.2 : Spectres FTIR des échantillons : (a) PVA pur, (b) PVA-H et (c) PVA-Na.

### III.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique a été évaluée, en déterminant par titrage le nombre d'équivalent-grammes de  $H^+$  ( $n_{\text{éqg } H^+}$ ) échangé avec les ions  $Na^+$ , selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. La membrane PVA-H fraîchement préparée est placée dans 60 mL d'une solution de NaCl 5% pendant 24h. La solution résultante, contenant les ions  $H^+$  libérées de la membrane par échange ionique, est titrée avec une solution NaOH 0,05% en suivant l'évolution du pH. La courbe du titrage (pH en fonction du volume de NaOH ajouté ; Figure III.3) donne accès au point équivalent. D'une manière similaire, la membrane PVA-Na est acidifiée avec une solution de HCl à 5% avant d'être mise en solution de NaCl qui sera analysée de la même manière décrite auparavant. La détermination des points d'équivalence des titrages effectués permet d'évaluer la capacité d'échange ionique, rapportée à 100 g de la membrane entièrement sèche, en utilisant la relation suivante :

$$CEI = \frac{n_{\text{éqg } H^+}}{m_s} \times 100$$

$$CEI = \frac{C_b V_b}{m_s}$$

avec  $m_s$  : la masse de la membrane sèche en g et,

$$n_{\text{éqg } H^+} = n_{\text{éqg } OH^-} = C_b V_b$$

où  $C_b$  la concentration molaire du NaOH et  $V_b$  : son volume à l'équivalence en ml.

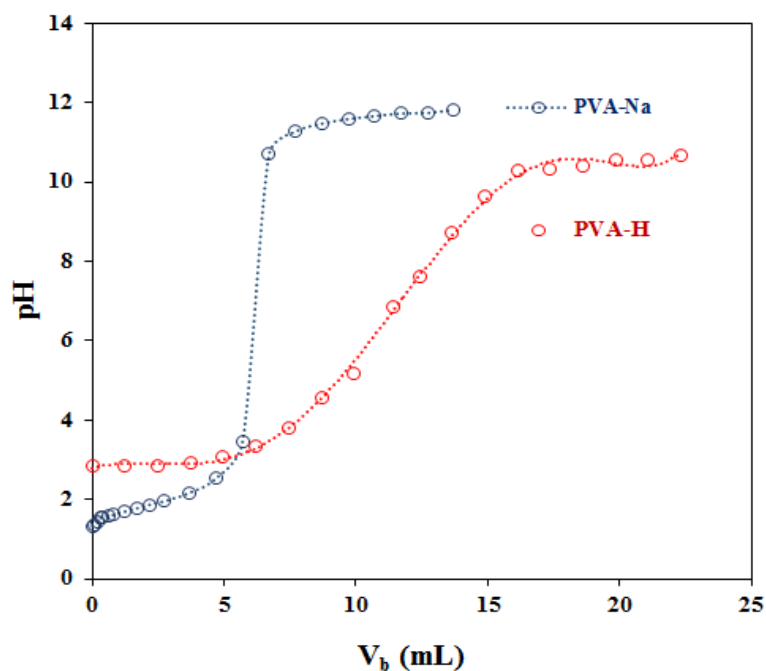


Figure III.3 : Courbes de l'évolution du pH de solution contenant les ions H<sup>+</sup>, issus de l'échange ionique des membranes : PVA-H et PVA-Na, en fonction du volume de NaOH versé.

La valeur de la capacité d'échange est liée au nombre d'espèces greffés dans les chaîne polymérique de la membrane. Les valeurs de la capacité d'échange relatives aux membranes PVA-H et PVA-Na, déterminées à partir des résultats des titrages acido-basiques, sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Valeurs de la capacité d'échange cationique relatives aux membranes à base de PVA.

Membrane	PVA-H	PVA-Na
V <sub>b</sub> (ml)	10,5	6,2
CEI (méq-g/100 g)	30	18

On constate que la membrane PVA-H possède une capacité d'échange ionique relativement élevée (30 méq-g/100 g) par rapport à celle de la membrane PVA-Na (18 méq-g/100 g). Ce résultat est attendu puisque la conductivité protonique de la membrane PVA-H est supérieure à celle de la membrane PVA-Na. Ainsi, il semble que le greffage des espèces H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, qui s'effectue en milieu acide, est plus favorable que celui du Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> puisque cette dernière espèce est basique.

### III.4. Mesure de la conductivité ionique

Pour être utilisés en tant qu'une membrane électrolytique solide dans des un dispositif électrochimique, la membrane doit impérativement assurer un certain nombre de critères, tels qu'une conductivité ionique élevée et une capacité d'échange suffisante. Plusieurs facteurs ou paramètres influencent plus ou moins la conductivité ionique de la membrane, parmi lesquels nous pouvons citer : la concentration des ions mobiles, leur mobilité, la température, le facteur géométrique (épaisseur), etc. Il est donc important d'identifier et d'évaluer ces différents facteurs influençant la conductivité ionique.

Avant de procéder à toute mesure de la conductivité ionique des membranes à base de PVA avant leur utilisation en tant que membrane électrolytique, il est nécessaire de les laver avec de l'eau distillée pendant au moins deux heures. Ce processus vise à éliminer tout excès d'additifs ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$ ) libres c'est-à-dire ceux qui ne sont pas greffés sur la membrane. De plus, le lavage avec de l'eau distillée permet l'hydratation de la membrane de manière uniforme ce qui stabilise ses propriétés physico-chimiques. Ainsi, une membrane correctement hydratée devrait présenter une conductivité plus stable et prévisible. De ce fait, les résultats présentés ci-dessous concernent des membranes qui ont subi le même traitement post-synthèse.

#### III.4.1. Facteur géométrique

La résistance électrique des membranes à base de PVA a été mesurée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure III.4 montre quatre diagrammes d'impédance typiques enregistrés avec membranes PVA-H d'épaisseurs :  $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$  (figure III.3 a-c respectivement;  $e_2 \approx \frac{3}{2} e_1$  et  $e_3 \approx 2e_1$ ) et sans membrane (figure III.4 d). Ces diagrammes ont été enregistrés dans une solution de NaCl (1M) en utilisant deux électrodes bloquantes en graphite. Nous constatons que les diagrammes obtenus avec membranes montrent trois domaines notés : I, II et III. Le domaine des très hautes fréquences (I) est caractérisé par une boucle inductive relative aux fils électriques de connexion et appareillage. Une boucle capacitive (demi-cercle) apparue aux hautes fréquences (domaine II) traduisant le transport ionique dans le volume de la membrane. Aux moyennes et basses fréquences (domaine III), une droite quasi-verticale est observée. Ceci est la réponse typique d'une interface électrode/électrolyte "bloquante" [46,51]. La confirmation de l'attribution de la boucle capacitive (domaine II) au transport ionique dans la membrane a été faite en comparant ces diagrammes entre eux (effet du facteur géométrique : changement de la taille de la boucle

avec l'épaisseur de la membrane) et avec le diagramme (d) enregistré dans les mêmes conditions mais sans membrane (absence de boucle capacitive dans ce domaine). En effet, le diagramme (d) ne présente pas de boucle capacitive dans le domaine II et les boucles capacitives des diagrammes (a-c) variaient dans le même sens que le facteur géométrique.

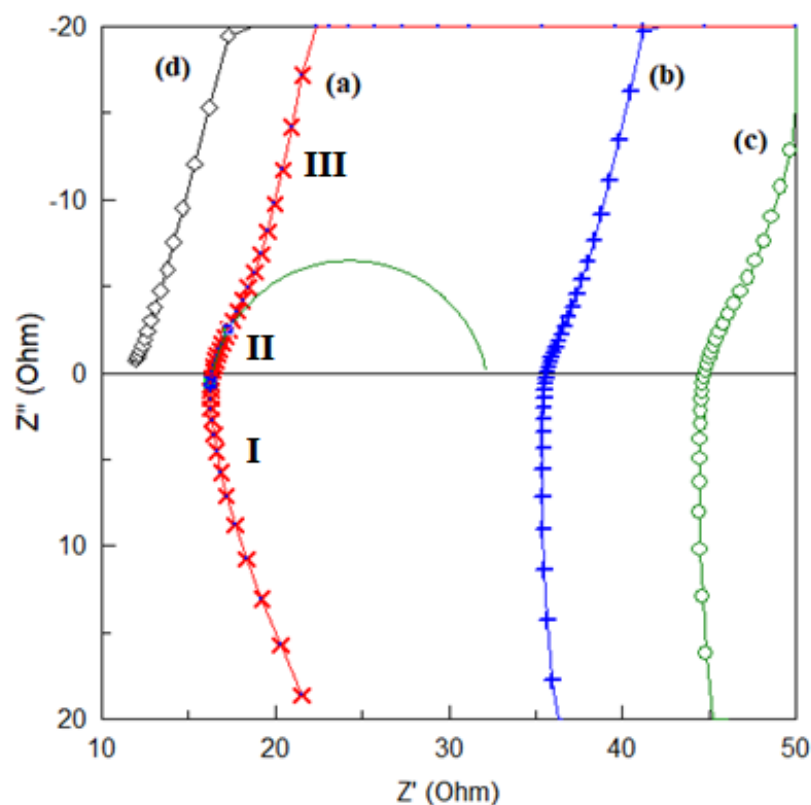


Figure III.4: Diagrammes d'impédance typiques enregistrés avec membranes PVA-H d'épaisseurs : (a)  $e_1$ , (b)  $e_2$  et (c)  $e_3$  et (d) sans membrane.

### III.4.2. Taux de greffage

Les diagrammes d'impédance relatifs aux membranes PVA-H et PVA-Na, enregistré dans une solution NaCl (1M) en utilisant deux électrodes bloquantes en graphite, sont représentés sur la figure III.5. L'allure générale de ces courbes est identique à celle des diagrammes de la figure III.4.

Etant donné que les propriétés électriques des membranes (PVA-H et PVA-Na) sont meilleures que celle du PVA pur néanmoins, leurs propriétés mécaniques peuvent être dégradé au-delà d'un certain taux de greffant :  $H_3PO_4$  ou  $HN a_2PO_4$ . En effet, pour des taux en  $HN a_2PO_4$  supérieurs à 10 wt.%, les membranes ainsi obtenus deviennent très rigides et le  $HN a_2PO_4$  non greffé se trouve précipité dans le film du polymère. D'autre part, lorsque le taux en  $H_3PO_4$  est

de 20 wt.% (ou plus) les membranes deviennent coulantes ou même solubles dans l'humidité de l'air. De ce fait, les membranes retenues dans cette partie d'étude (figure III.5) sont : PVA-H (10 wt.%) et PVA-Na (5 et 10 wt.%).

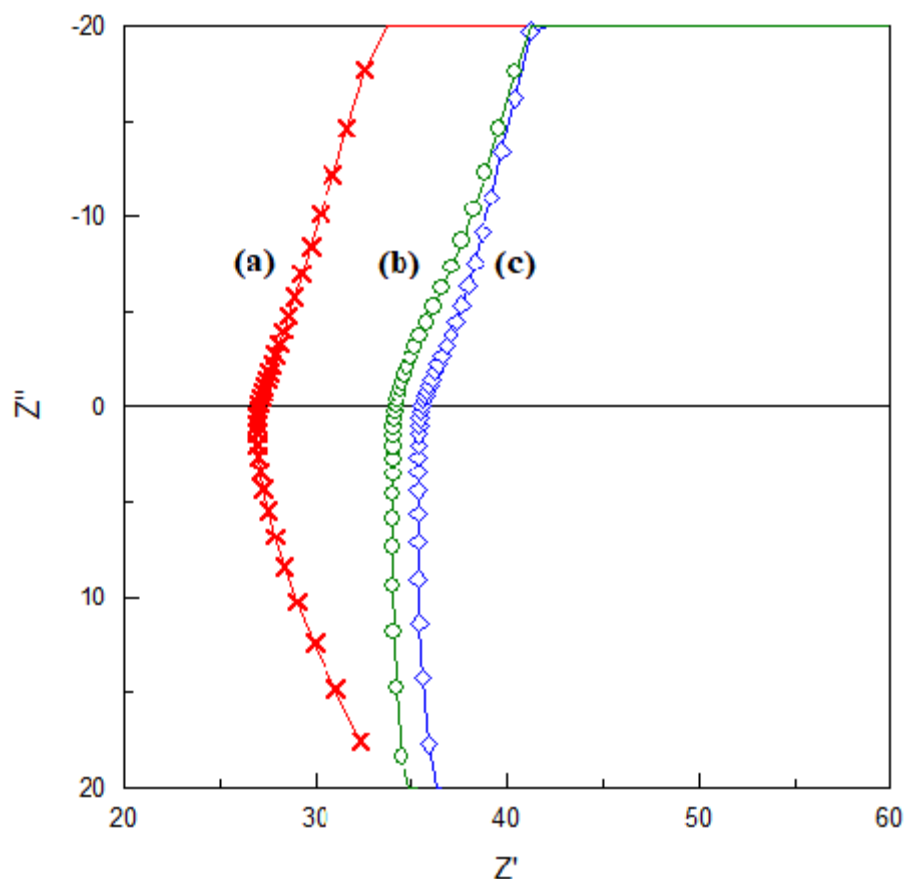


Figure III.5 : Diagrammes d'impédance typiques des membranes : (a) PVA-Na (5wt.%), (b) PVA-Na (10 wt.%) et (c) PVA-H (10 wt.%).

La figure III.5 regroupe les diagrammes d'impédance enregistrés sur les membranes PVA-H (10 wt.%), PVA-Na (5 wt.%) et PVA-Na (10 wt.%). Elle montre que la conductivité électrique des membranes, déterminée à partir de la boucle capacitive du domaine II (figure III.4), augmente avec le taux du greffage et la nature de l'ion greffé. En effet, la conductivité ionique de la membrane PVA-H (10 wt.%) est de  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , tandis que celle PVA-Na (10 wt.%) est de  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , ceci montre que la conductivité de la membrane protonique est légèrement supérieure à celle de la membrane sodique (1,5 fois). Cependant, la conductivité de la membrane PVA-Na (5 wt.%) est de  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , Cette valeur représente la moitié (0,5 fois) du celle de la membrane PVA-Na (10 wt.%). Ceci montre l'influence positive du greffage, aux taux maximal, de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$  sur la conductivité des membranes.

### III.5. Application dans l'électrolyse de l'eau :

#### III.5.1. Etude par voltampérométrie :

##### a) Comportement électrochimique en milieu HCl :

Dans une cellule classique à un seul compartiment (un seul électrolyte), le comportement d'électrode en Au est étudié tout d'abord en milieu HCl 2M. La figure III.6 montre un voltampérogramme enregistré dans cet électrolyte à une vitesse de balayage de 20 mV/s à température ambiante. Il montre l'apparition de deux branches, cathodique et anodique, séparées par une région relativement large caractérisée par le passage d'un faible courant capacitif. La largeur de cette région, qui est d'environ 2V, traduit les fortes surtensions de dégagement de H<sub>2</sub> et surtout de O<sub>2</sub> sur Au dans ce milieu. Les deux branches sont relatives au dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, sur la surface de l'électrode de travail.

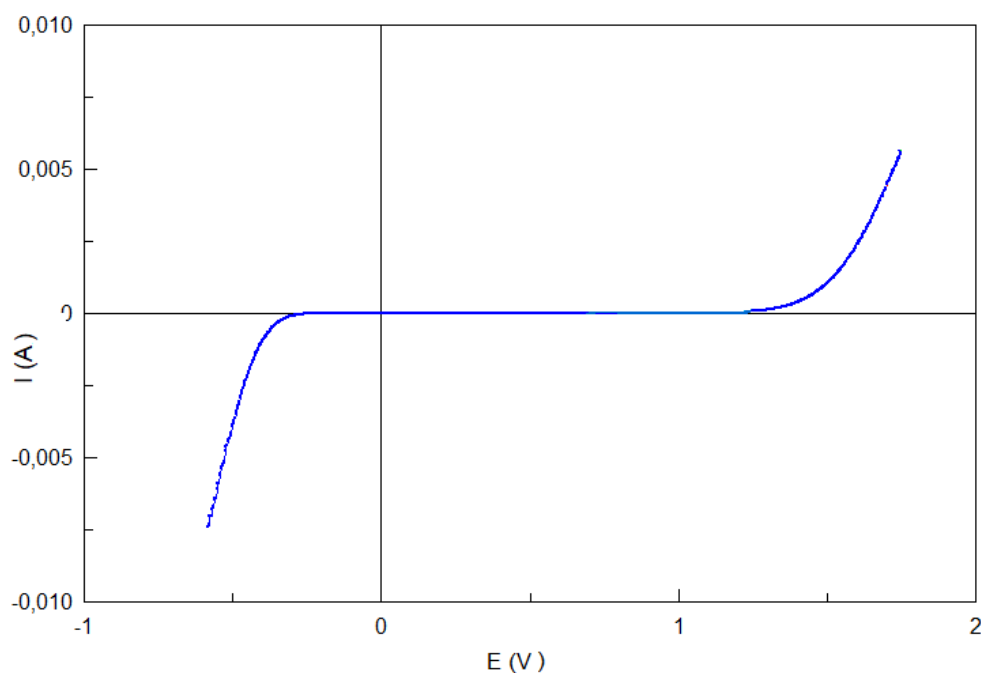


Figure III.6 : Comportement électrochimique d'une électrode en or en milieu HCl,  $V_b = 20$  mV/s.

**b) Comportement électrochimique dans NaOH:**

De la même manière, nous avons étudié le comportement de l'or en milieu fortement alcalin (NaOH 2M). La figure III.7 présente l'évolution du courant traversant l'électrode de travail en fonction de la tension appliquée, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'allure de la courbe est similaire à celle de la figure III.6, bien qu'il y ait des variations dans la position et l'amplitude des branches cathodique et anodique. En effet, le pH de l'électrolyte influence les potentiels redox ainsi que les surtensions de dégagement de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, d'une part, et la cinétique de ces réactions, d'autre part. On observe que les courants faradiques enregistrés dans ce milieu sont nettement inférieurs à ceux enregistrés en milieu acide. Cependant, le domaine de tension séparant les deux branches (2,25 V) est largement inférieur à celui observé dans HCl.

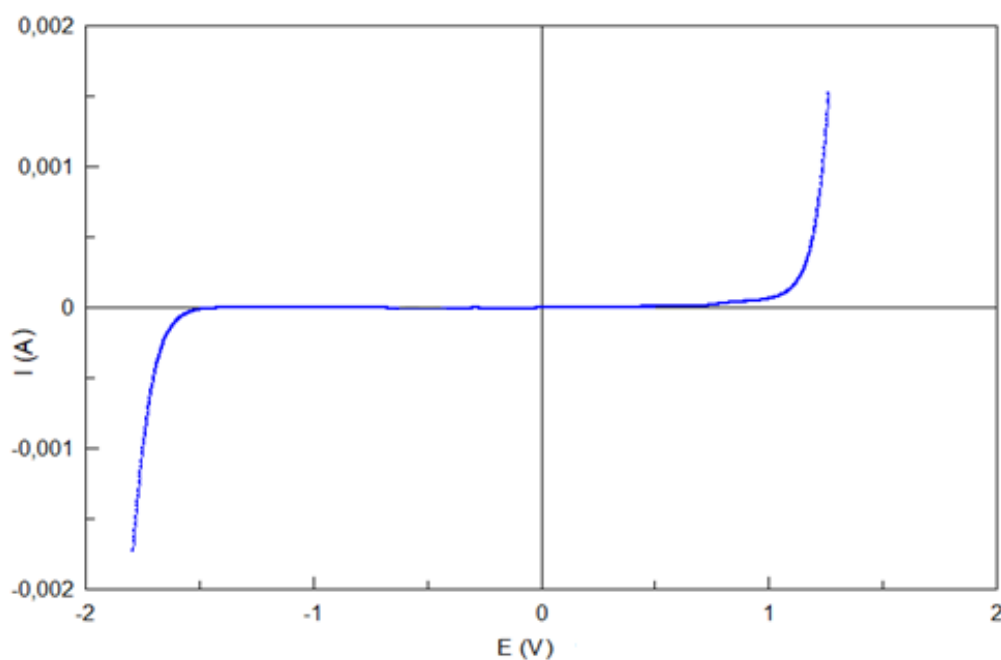


Figure III.7 : Comportement électrochimique d'une électrode en or dans NaOH 2M enregistré à  $V_b = 20$  mV/s.

**c) Comportement électrochimique dans une cellule à double électrolyte :**

Suite de l'étude du comportement électrochimique de l'électrode en Au en milieu acide et milieu alcalin, nous avons passé à l'étude du comportement de cette électrode dans une cellule à double électrolyte : acide (anolyte) et alcalin (catholyte). Effectivement, cette cellule est formée de deux compartiments : une contient HCl 2 M et l'autre du NaOH 2M séparés par une membrane à conduction protonique (PVA-H). Dans cette partie, l'électrode de référence ECS est toujours placée dans le compartiment contenant l'acide chlorhydrique. L'électrode de travail est placée dans l'un des deux compartiments selon sa polarisation. En effet, lorsque l'électrode de travail est émergée dans HCl, la branche cathodique relative au dégagement d'hydrogène est enregistrée. Cependant, la branche relative au dégagement d'oxygène est enregistrée sur l'électrode de travail plongeant dans NaOH. Ceci constitue l'avantage de l'utilisation de la cellule à double électrolyte dont le résultat est net sur la figure III.8 qui montre une différence de tension entre les branches cathodique et anodique de 2,25 V. Ceci correspond à un gain sur la tension d'électrolyse de  $\sim 1,2$  V.

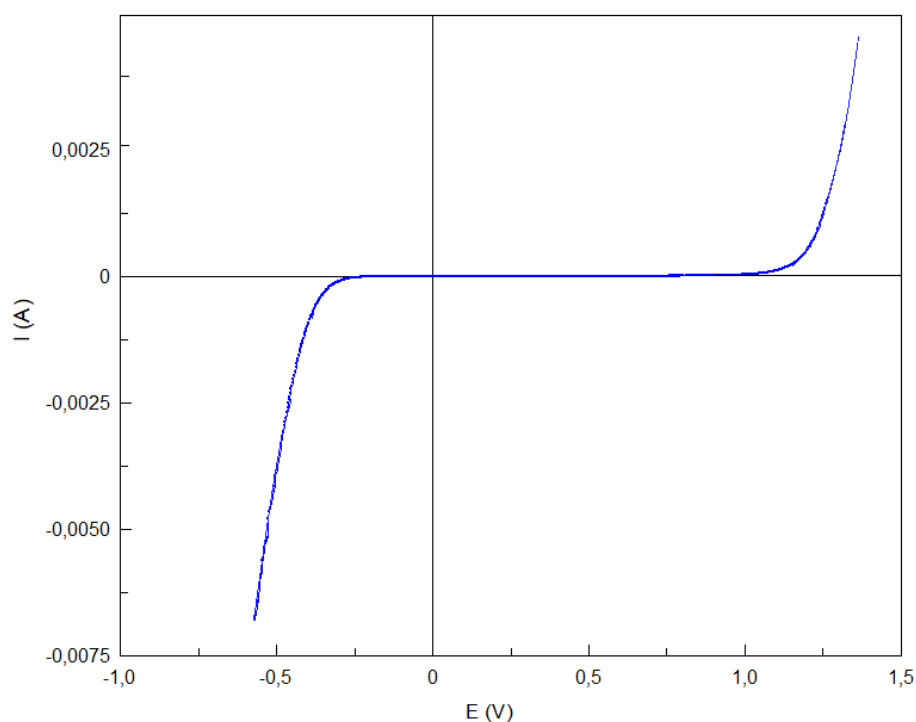


Figure III.8 : Comportement électrochimique d'une électrode de l'or, enregistré à 20 mV/s, dans la cellule : or/NaOH/ PVA-H/ HCl/or

### III.5.2. Electrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte :

L'étude du comportement électrochimique dans une cellule à un seul électrolyte a montré que l'électrolyse en milieu alcalin est plus efficace (tension d'électrolyse inférieure) que celle en milieu acide. De ce fait, nous allons comparer l'électrolyse dans la cellule à double électrolyte à celle effectuée en milieu alcalin. La figure III.9 montre les courbes de l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de l'intensité du courant de l'électrolyse dans une cellule à double électrolyte comparée à celle dans un milieu alcalin. La tension à courant nul de chaque cellule est approximativement égale à sa valeur thermodynamique. Nous pouvons constater une variation rapide de la tension d'électrolyse au voisinage de  $I = 0$  A suivie par une variation progressive de la tension de l'électrolyse lorsque le courant augmente. Ainsi, cette figure montre une tension d'électrolyse moyenne, pour un courant de 0,75 mA, égale à : 2,33 V pour l'électrolyse alcaline et de 1,41 V pour l'électrolyse en double électrolyte. Ceci montre clairement l'efficacité de l'électrolyse à double électrolyte par rapport aux électrolyses usuelles en milieu alcalin. En effet, en régime dynamique, la tension d'électrolyse dans le cas d'une électrolyse à double électrolyte pourrait être inférieure à celle enregistrée en milieu alcalin par 0,92 V. Ceci correspond à un gain d'énergie de 39,5 %.

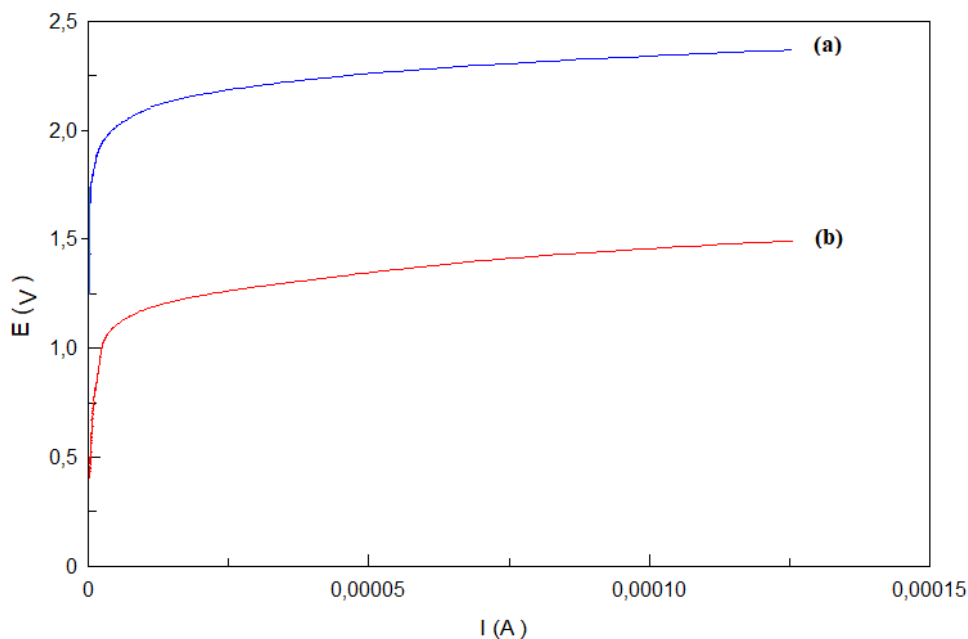


Figure III.9 : Evolution de la tension d'électrolyse en utilisant : (a) un seul électrolyte NaOH 2M (sans membrane) et (b) deux électrolytes (NaOH 2M et HCl 2M) séparés par la membrane PVA-H.

Suite aux valeurs de l'intensité du courant lues sur la figure III.9, nous allons étudier l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin et en double électrolyte en régime statique à courant imposé. Les valeurs de l'intensité du courant d'électrolyse retenues sont indiquées sur le tableau III.2.

La figure III.10 montre l'évolution de la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse en milieu alcalin en fonction de la quantité d'électricité utilisée pour trois intensités du courant dans le domaine de  $I$  exploré auparavant. Elle montre que la tension d'électrolyse évolue dans le même sens que l'intensité du courant. Les valeurs de la tension d'électrolyse, relatives aux intensités utilisées, varient entre 1,6 et 2,8 V. Ces valeurs montrent des surtensions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène très élevées atteignant  $\sim 1,5$  V. De même, l'électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte a été étudiée dans les mêmes conditions. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure III.11. Cette figure montre que l'électrolyse en double électrolyte est similaire à celle réalisée en milieu alcalin. Cependant, les valeurs de la tension d'électrolyse, pour chaque courant, sont inférieures à celles observées lors de l'électrolyse avec un seul électrolyte. En effet, ces valeurs qui varient entre 1,64 et 1,74 V sont largement inférieures à celles de la figure III.10. Etant donné que les valeurs des enthalpies libres (thermodynamiques) des deux réactions d'électrolyses étudiées (un seul électrolyte et double électrolyte) ne sont pas les mêmes, il est préférable de comparer directement l'énergie dépensée lors de l'électrolyse en double électrolyte à celle utilisée en électrolyse alcaline. Ainsi, on calcule la variation (gain exprimé en %) de l'énergie consommée lors de l'électrolyse dans une cellule à double électrolyte par rapport à l'électrolyse alcaline conventionnelle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.2. Puisque l'énergie dépensée lors d'une électrolyse est proportionnelle à la tension d'électrolyse ( $W = UIt$ ;  $U$  : la tension,  $I$  : l'intensité du courant et  $t$  : la durée d'électrolyse), l'efficacité de l'électrolyse peut être déterminée directement à partir des tensions d'électrolyse. Les valeurs de cette efficacité sont autour de 38% ; c'est-à-dire que l'électrolyse dans une cellule à double électrolyte consomme une énergie électrique 38% inférieure à celle dépensée lors d'une électrolyse conventionnelle.

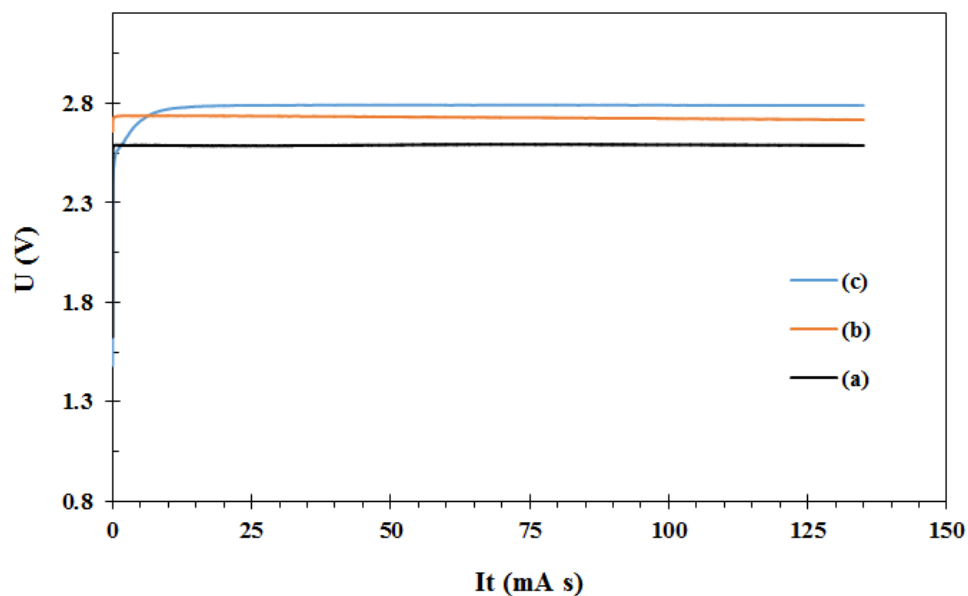


Figure III.10: Evolution des tensions d'électrolyse conventionnelle en milieu alcalin (NaOH 2M) en fonction de l'intensité du courant d'électrolyse : (a) 15 mA, (b) 75 mA et (c) 150 mA.

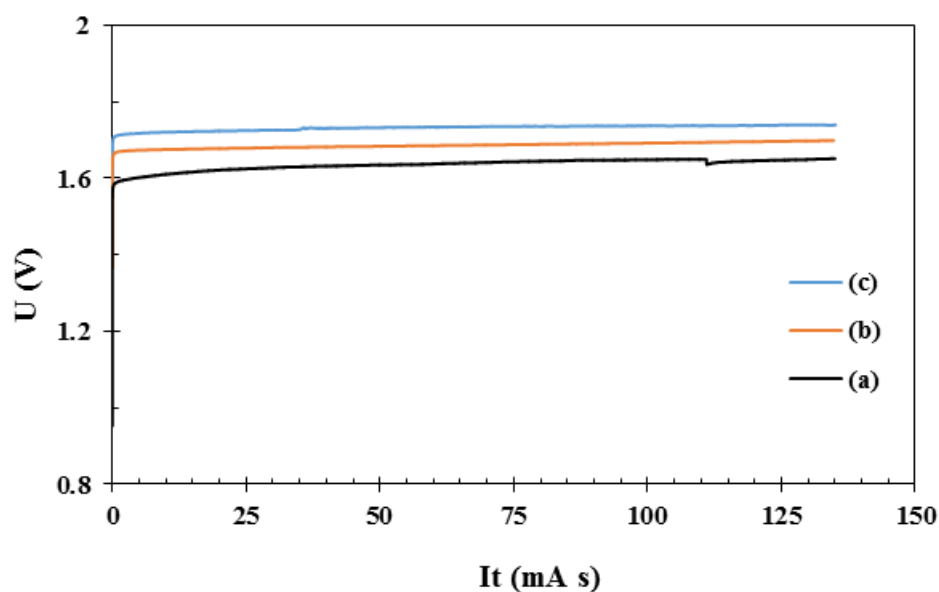


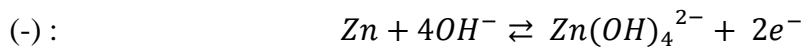
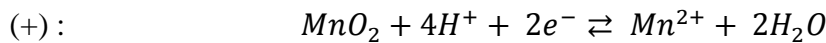
Figure III.11 : Evolution des tensions d'électrolyse à double électrolyte en fonction de l'intensité du courant d'électrolyse.

Tableau III.2 : Valeurs de l'intensité du courant d'électrolyse retenues.

	Electrolyse alcaline conventionnelle			Electrolyse à double électrolyte		
<b>I (<math>\mu</math>A)</b>	15	75	150	15	75	150
<b>U (V)</b>	2,60	2,73	2,80	1,63	1,68	1,73
<b>Efficacité (%)</b>	-	-	-	37	38	38

### III.6. Application dans un générateur électrochimique à double électrolyte

Dans ce paragraphe, la membrane PVA-Na est utilisée pour étudier le comportement de la cellule à double électrolyte  $MnO_2/Zn$ . Le but envisagé par la réalisation de ce type de générateurs électrochimiques est d'utiliser les deux électrodes dans des solutions de pH différents. Ainsi, la tension de l'électrode positive est maximale tandis que celle de l'électrode négative est minimale. Ceci permet, théoriquement, d'obtenir des cellules dont la tension à vide est nettement supérieure à celle des cellules usuelles utilisant un seul électrolyte. Dans cette partie, nous allons étudier la cellule  $MnO_2/Zn$  où l'électrode positive ( $MnO_2$ ) est en contact avec la solution acide ( $MnSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) tandis que l'électrode négative ( $Zn$ ) est plongée dans une solution alcaline ( $ZnO$ ,  $NaOH$ ). Dans ce cas, les réactions aux électrodes peuvent être écrites sous la forme [85-87]:



Les potentiels thermodynamiques relatifs à ces réactions sont, à  $25^\circ C$ , respectivement :

$$E_{th, MnO_2/Mn^{2+}} = E_{MnO_2/Mn^{2+}}^0 + 0,03 \log C_{Mn^{2+}} - 0,12 pH_a$$

$$E_{th, Zn(OH)_4^{2-}/Zn} = E_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn}^0 + 0,03 \log C_{Zn(OH)_4^{2-}} - 0,12 pH_b$$

Tenant compte des valeurs des tensions standards, des concentrations et de pH de l'anolyte et du catholyte,  $E_{th}^+ - E_{th}^- \approx 2,45 V$ . Cette valeur est très supérieure à celle d'une cellule  $MnO_2/Zn$  usuelle (alcaline) qui ne dépasse pas la valeur de 1,45 V [85-87].

La figure III.12 montre l'évolution de la tension aux bornes de la cellule avec le temps. La tension à vide de la cellule est 2,43 V largement supérieure à celle des cellules  $MnO_2/Zn$  alcalines (1,5 V) ou salines (1,7 V). Cette f.é.m (2,43 V) est très proche de la différence des tensions thermodynamiques des deux électrodes de la cellule qui est de 2,45 V. Cette tension est pratiquement stable pendant les quatre premières heures et diminue lentement au-delà de 4 h. Ceci peut être interprété par le gonflement progressif de la membrane ce qui engendre une faible diffusion des ions  $H^+$  du compartiment acide (+) vers le compartiment alcalin (-). Au cours de 21 h d'expérience, la f.é.m a chuté de 2,43 à 2,07 V ; c'est-à-dire une diminution de 0,36 V qui correspond à 1,5% de la valeur initiale. Ce dernier résultat montre que la membrane

est efficace et bien adaptée à son usage, mais qu'elle nécessite des améliorations supplémentaires. Ces améliorations pourraient rendre les générateurs plus performants.

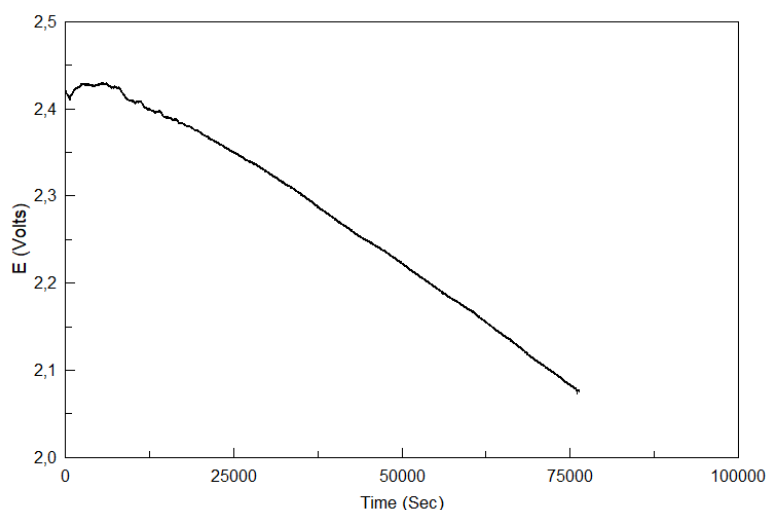


Figure III.12 : Evolution de la tension aux bornes de la cellule  $\text{MnO}_2/\text{PVA-Na}/\text{Zn}$  avec le temps.

La figure III.13 présente deux courbes typiques obtenues expérimentalement : une courbe de décharge (III.13 a) et une courbe de recharge (III.13 b) de la cellule à double électrolyte  $\text{MnO}_2/\text{Zn}$ . Elle montre une diminution progressive de la tension aux bornes de la cellule ( $U_{I \neq 0}$ ) entre la tension à vide et la tension de coupure du courant. Ceci prouve que le courant appliqué par le potentiostat passe à travers toutes les parties du montage. En particulier le déplacement des espèces mobiles ( $\text{Na}^+$ ) dans l'électrolyte et dans la membrane essentielles aux processus de transfert de charges aux niveaux des deux électrodes est vérifié. La durée de décharge de cette cellule est seulement de 15 min, tandis que la durée de charge est d'environ 1 heure, soit quatre fois plus longue. Bien que ces résultats soient encourageants, ils ne sont pas encore suffisants. Une étude plus approfondie est nécessaire, notamment pour optimiser la composition de la membrane, ce qui pourrait améliorer de manière significative les performances de ce type de générateurs.

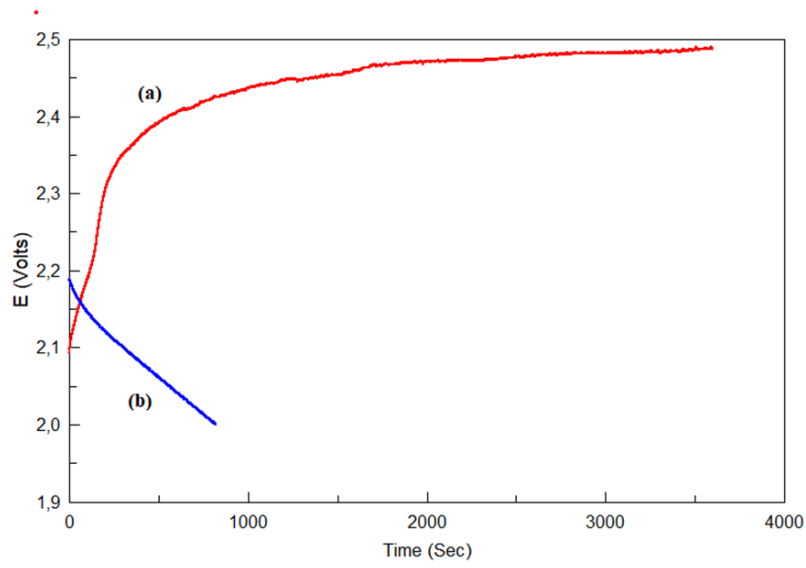


Figure V.13 : Evolution de la tension aux bornes du générateur MnO<sub>2</sub>/Zn : (a) charge et (b) décharge galvanostatique à : I = 0,01 mA cm<sup>-2</sup>.

# **Conclusion**

## Conclusion

Ce travail de mémoire s'inscrit dans le cadre du développement d'une membrane à base de PVA pour une utilisation potentielle dans les systèmes électrochimiques à double électrolyte tels que les électrolyseurs et les batteries  $\text{MnO}_2/\text{Zn}$ .

Deux types de membranes cationiques ont été étudiés : PVA-H et PVA-Na échangeuses d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$  respectivement. Ces membranes ont été préparées puis caractérisées par différentes techniques à savoir : diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance électrochimique. Le greffage des groupements  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{Na}_2\text{PO}_4^-$  sur les chaînes du polymère a été confirmée par les techniques citées auparavant.

Ces membranes, utilisées entre deux solutions de NaCl, montrent des conductivités ioniques relativement élevées. En effet, la conductivité ionique de la membrane PVA-H (10 wt.%) est de  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , tandis que celle PVA-Na (10 wt.%) est de  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Ceci montre que la conductivité de la membrane protonique est supérieure à celle de la membrane sodique par un facteur de 1,5. Ainsi, ces membranes possèdent des capacités d'échange suffisantes. En effet, la membrane PVA-H a une capacité d'échange ionique relativement élevée (30 méq-g/100 g) comparée à celle de la membrane PVA-Na (18 méq-g/100 g). Ce qui en fait des membranes cationiques très prometteuses dans le domaine de l'électrochimie.

D'autre part, la membrane protonique PVA-H a été utilisée dans un électrolyseur de l'eau à double électrolyte dans le but de réduire l'énergie consommée lors de l'électrolyse. Effectivement, la tension d'électrolyse moyenne lors d'une électrolyse à double électrolyte est inférieure à celle d'une électrolyse alcaline, effectuée dans les mêmes conditions, par au moins 0,9 V. Ce résultat montre l'efficacité de l'électrolyse à double électrolyte par rapport à une électrolyse usuelle (alcaline). Ainsi, que soit en régime dynamique ou en régime statique, pour une même quantité d'électricité utilisée, un gain d'énergie nécessaire à l'électrolyse de ~ 38 % a été obtenu.

D'autre part, la membrane PVA-Na a été utilisée pour séparer les deux compartiments d'un générateur  $\text{MnO}_2/\text{Zn}$  à double électrolyte. Cette cellule a livré une tension à vide de 2,43 V, nettement supérieure à celle des cellules conventionnelles (1,5 V) utilisant un seul électrolyte. Cette tension reste pratiquement constante pendant plusieurs heures, mais après

environ 21 heures d'expérience, la force électromotrice (f.é.m) a chuté de 0,36 V, soit une diminution de 1,5% par rapport à la valeur initiale. Ainsi, la décharge galvanostatique de la cellule confirme le déplacement des espèces mobiles ( $\text{Na}^+$ ) dans l'électrolyte et la membrane, essentiel pour les processus de transfert de charges aux niveaux des deux électrodes.

Bien que l'ensemble de ces résultats soient prometteur, l'optimisation de la composition de la membrane et ses performances pourraient améliorer d'avantage les performances de ce type d'électrolyseurs de batteries.

## **Références bibliographiques**

## Références

- [1] C. Causserand, Techniques de l'ingénieur, J2792, 2015, p13.
- [2] K.W. Li, Université De Montpellier, France, 2018.
- [3] M.Ulbricht, Polym., 47 (2006) 2217.
- [4] Y. Wyart, P. Moulin, C. Deumié, Technique optique, Université de Marseille, France, 2007.
- [5] W. Boubekeur, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, 2011.
- [6] M. Juda, W.A. McRac, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 1044.
- [7] H. Strathmann, J. Membr. Sci., 9 (1981) 121.
- [8] R. Ghalloussi, Thèse De Doctorat, Université Paris – Est, 2012.
- [9] Y. Mizutani, structure of ion-exchange membranes, J. Membr. Sci, 49, 121 (1990).
- [10] A. Yahia Cherif, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique D'Alger, 2011.
- [11] A. Mehellou, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar De Annaba, 2015.
- [12] E.D. Belashova, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2, France, 2014.
- [13] T. Xu, J. Membr. Sci., 263 (2005) 1.
- [14] H. Strathmann, B.Bauer, H.J.Rapp, Chem. Tech., 78 (1993) 17.
- [15] L. Lebrun, E.D. Silva, G. Pourcelly, M. Métayer, J. Membr. Sci., 227 (2003) 95.
- [16] Y. Yokoyama, A.Tanioka, K.J.Miyasaka, J.Membr. Sci., 43 (1989) 165.
- [17] L. Lebrun, E. Da Silva, M. Métayer, Revue Roumaine de Chimie, 52 (2007) 403.
- [18] A. Alcaraz, P. Ramirez, J.A. Manzanares, S. Mafe, J. phys. Chem, 105 (2001) 11669.
- [19] V. Voilleau, Thèse de doctorat de INP de Toulouse, France, 1999.
- [20] H. Strathmann, J. Membr. Sci., 9 (1981) 121.
- [21] K.D. Kreuer, J. Membr. Sci., 32 (2001) 185.
- [22] F.G. Donnan, J. Electrochem, 17 (1911) 572.
- [23] A. Maurel (1985), Techniques de l'Ingénieur –J2850, p1.
- [24] J.H.B. George, A. Courant, J. phys. Chem., 71 (1967) 246.
- [25] H. Boulehdid, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 2008.
- [26] M. Kamèche, M. Phil thesis, UREA, (England), 1987.
- [27] K. Kneifel, K. Hattenbach, Desalination, 34 (1980) 77.
- [28] L. Chaabane-Dammak, Thèse de doctorat, Université Paris XII – Val de Marne, 2007.
- [29] H.P. George, M.J. Hamilton, J. Becher, F. Bernstein, J. phys. Chem, 59 (1955) 874.
- [30] X. Zuo, S. Yu, W. Shi, Desalination 290 (2012) 83.

- [31] H. Ohya, R. Paterson, T. Nomura, S. McFadzean, T. Suzuki, M. Kogure, *J. Membr. Sci.*, 105 (1995) 103.
- [32] A.T. Cherif, Thèse de Doctorat d'état, USTHB, ALGER, 1990.
- [33] F. Helfferich, *Ion Exchange*, 1 stEdi: McGraw-Hill, New York, 1962.
- [34] V. Tourreuil, Thèse de doctorat, Université Paris XII-Val de Marne, Paris, 1997.
- [35] A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach, F. Lebon, *J. Electroanal. Chem.*, 386 (1995) 25.
- [36] S. Mokrani, Thèse de l'Université Paris XII-Val de Marne, Paris, 1999.
- [37] C. Gavach, *Les utilisations des membranes échangeuses d'ions*, Dossier d'actualisation CFE (Centre Français de l'Electricité), 34 (2000).
- [38] V. Goodship, D. Jacobs, *Rapra Rev. Rep.*, 16 (2005) 11.
- [39] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, *Sci.*, 343 (2014) 1210.
- [40] A.R. Polu, R. Kumar, *Chin. J. Polym. Sci.*, 31 (2013) 641.
- [41] A. M.Samsudin, Merit Bodner 1 and Viktor Hacker, *Polym.*, 14 (2022) 3565.
- [42] M. Aslam, M.A. Kalyar, Z.A. Raza, *Polym. Eng. Sci.*, 58 (2018) 2119.
- [43] N. Ben Halima, *RSC Adv.*, 6 (2016) 39823.
- [44] H.K. Gopi, V.M. Dhavale, S.D. Bhat, *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2 (2019) 194.
- [45] S.B. Aziz, O.G. Abdullah, S. A. Hussein, H.M. Ahmed, *Polym.*, 9 (2017) 622.
- [46] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, *Solid State Ionics*, 337 (2019) 14.
- [47] C.Y. Wong, W.Y. Wong, K.S. Loh, W.R.W. Daud, K.L. Lim, M. Khalid, R. Walvekar, *J. Polym. Rev.*, 60 (2019) 171.
- [48] S. Shabanpanah, A. Omrani and M. M. Lakouraj, *Des. Monomers Polym.*, 22 (2019) 130.
- [49] Z. Wang , H. Zheng , J. Chen, W. Wang, F. Sun, Y. Cao, *polym.*, 15 (2023)4198.
- [50] P. Kulasekaran, B.M. Mahimai, P. Deivanayagam, *RSC Adv.*, 10 (2020) 26521.
- [51] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68.
- [52] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, *Acta Chem. Sin.*, 57 (1999) 533.
- [53] J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon, *J. Power Sources*, 216 (2012) 48
- [54] M.M. Coleman, P.C. Painter, *Prog. Polym.Sci.*, 1 (1995) 20.
- [55] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.*, 4 (2013) 155.
- [56] C.W. Lin, R. Thangamuthu, P.H. Chang, *J. Membr. Sci.*, 254 (2005) 19.
- [57] Y.S. Ye, J. Rick, B.J. Hwang, *Polym.*, 4 (2012) 913.
- [58] T. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6772.

- [59] H. Zhang, X. Li, C. Zhao, T. Fu, Y. Shi, H. Na, *J. Membr. Sci.*, 308 (2008) 66.
- [60] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [61] C.C. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4419.
- [62] J. Gong, R.N. Hua, Z.W. Xie, S.G. Wang, L.Y. Qu, *J. Polym.*, 33 (2001) 377.
- [63] J. Gong, C.L. Shao, G.C. Yang, Y. Pan, L.Y. Qu, *Chinese Chem. Lett.*, 15 (2004) 330.
- [64] S. Susilawati, S. Prayogi, M.F. Arif, N.M. Ismail, M.R. Bilad, M. Asy'ari, *Polym.*, 13 (2021) 1065.
- [65] C.-C. Yang, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 4419.
- [66] P.N. Gupta, K.P. Singh, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 319
- [67] E.D. Belashova, *Université Montpellier 2 (France)*, 2014.
- [68] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.*, 4 (2013) 155.
- [69] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, *Physica B*, 406 (2011) 3108.
- [70] R.A. Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana, M.A. Vargas, *Electrochim. Acta*, 46 (2001)1699.
- [71] B. Chatterjee, P.N. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 3355.
- [72] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Diffraction theory.*, 138 (1996) 47.
- [73] J.I. Langford, D. Louer, *Powder diffraction*, 59 (1996) 234.
- [74] Z. Gharnout, *Thèse de Doctorat, Université de M'sila*
- [75] Lowry, S.R. et K.A Mauritz, *J. Am. Chem.*, 102 (1980) 4665.
- [76] P. René, *Spectroscopies infrarouge et Raman*, EDP Sciences, 2006.
- [77] W. Suëtaka, *Surface infrared and Raman spectroscopy: Methods and Applications*, Vol. 3 XIV: Plenum, New York, 1995.
- [78] S. Guillot, *Thèse de doctorat, université de Lille, France* (2009).
- [79] H.H. Girault, "Electrochimie physique et analytique", *Presses polytechniques et universitaires romandes*, pp. 441-447, 2007
- [80] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
- [81] H.H. Girault, *Electrochimie, Presses polytechnique et universitaires romandes*, 2001.
- [82] W. Wu, H. Tian, A. Xiang, *J. Polym. Environ.*, 20 (2012) 63.
- [83] P.D. Hong, J.-H. Chen, H.-L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (1998) 2477
- [84] M. Khalaf, A.M. Saeed, A.I. Ali, E.A. Kamoun, A. Fahmy, *Sci. Rep.*, 13 (2023) 13011.
- [85] R. Durena, A. Zukuls, *Batteries*, 9 (2023) 311.
- [86] D. Chao, C. Ye, F. Xie, W. Zhou, Q. Zhang, Q. Gu, K. Davey, L. Gu, S. Qiao, *Adv. Mater.*, 32 (2020) 2001894.
- [87] R. Durena, A. Zukuls, M. Vanags, A. Šutka, *Electrochim. Acta*, 434 (2022)141275.