

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

HAZEL Samah Kaouthar

THEME

Caractérisation électrochimique d'une membrane échangeuse d'ions et phénomène de transport de masse.

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

SAIDAT Boubakeur	Pr	UATL	Président
BABAGHAYOU Meriam Imane	MCA	ENS	Examinatrice
BENGHACHOUA Majda	MCA	UATL	Examinatrice
FERHAT Mahmoud	Pr	UATL	Encadrant
TIMMAOUI Abdallah	Doctorant	UATL	Invité

Année Universitaire 2022/2023

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mon défunt cher Père

A ma chère mère,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères : Madani, Atallah, lamine, Omar, Yacine et Haidar.

A ma chère sœur : Malika.

A mes belles sœurs : Houda et Djaouida.

Pour leurs soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A ma chère amie : Darem Rihab.

A mes amies : Hadjer, Naoual, Siham, Kaouther, Sarah.

Pour leurs aides et de leur soutient dans les moments difficiles.

A tous ceux qui m'aime.

Kaouthar

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire

*Le travail de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire du mécanique et au laboratoire pédagogique, à l'Université Amar Thelidji de Laghouat, sous la direction de Monsieur le Professeur **Ferhat Mahmoud**, à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour son encadrement, sa très grande disponibilité pendant la réalisation de ce travail et pour ses conseils judicieux et ses encouragements. Merci de m'avoir fait confiance sur ce projet.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et remerciement à **Dr. Timmaoui Abdelallah** pour m'avoir initié aux techniques électrochimiques et de m'avoir fourni la cellule et la membrane. Et de ses discussions très fructueuses.*

*Je remercie **Mr. Saidat Boubakeur** pour avoir accepté la présidence de jury de soutenance et **Dr Babaghayou Meriam Imen** et **Dr Benghachoua Majda**, qui ont accepté d'examiner ce travail et de participer au jury, et que je suis honoré par leur présence.*

*Merci à tout le personnel du département et je tiens remercie les doctorantes ; **Ferhat Nesrine**, **Bouziyani Messouda** et **Ghaoui Halima** pour leurs encouragement et leurs aide au laboratoire. Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements à **Mr Hocine** et **Mr Faydjel** pour m'avoir fourni quelques produits chimiques.*

Liste des abréviations

AFNOR : Association française de normalisation.

CE : Contre électrode.

CP : Chronopotentiométrie.

DCL : Densité de courant limite.

DD : Dialyse par diffusion.

DDRA : Diffusion avec récupération d'acide.

DDRb : Diffusion avec récupération de base.

ED : Electrodialyse.

EDI : Electrodialyse inverse.

CHC : Compartiment à haute concentration.

j_{lim} : Densité de courant limite.

CFC : Compartiment à faible concentration.

MEA : Membrane échangeuse d'anions.

MEC : Membrane échangeuse de cations.

MEI : Membrane échangeuse d'ions.

ER : Electrode de référence.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

ET : Electrode de travail.

Liste des Figures

Figure I.1: Représentation schématique d'une membrane en tant que fragment d'un système électro membranaire	4
Figure I.2: Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cation.....	5
Figure I.3: Classification des membranes en fonction de leur hétérogénéité et de leur polarité.	6
Figure I.4 : Schéma illustrant le parcours des contre-ions à travers des membranes échangeuses d'ions homogènes et hétérogènes.	8
Figure I.5 : Illustration schématique du processus de dialyse par diffusion pour la séparation acide/sel.	9
Figure I.6 : schéma du principe d'électrodialyse.....	10
Figure I.7 : Illustration schématique de l'électrodialyse inverse (EDI) pour la production d'énergie à gradient de salinité.	11
Figure II.1 : Photo de la cellule (concepteurs : Dr R.Zerdoumi-Dr A.Timmaoui).....	14
Figure II.2 : photo de montage utilisé dans l'étude électrochimique des membranes.	15
Figure II.3 : Courbe courant-tension typique d'une membrane échangeuse d'ions monopolaire en électrodialyse	18
Figure II.4 : Courbe de V-I.	19
Figure II.5 : Courbe de $dE/dj = f(j)$	20
Figure II.6 : Représentation de courbes chronopotentiométriques typiques de membranes monopolaires.	21
Figure II.7 : Schéma d'une fonction de transfert.....	23
Figure II.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	24

Figure III.1 : Influence de la concentration de K_2SO_4 sur les courbes I-V de la membrane (a) MEC et (b) MEA.....	27
Figure III.2 : Courbes E-j et leurs dérivées pour chaque concentration de K_2SO_4 pour MEA.	28
Figure III.3 : Courbes E-j et leurs dérivés pour chaque concentration de K_2SO_4 pour MEC.	30
Figure III.4 : Densité de courant limite en fonction de la concentration de K_2SO_4 pour les deux membranes : (a) MEC ; (b) MEA.	31
Figure III.5 : Pente de la zone ohmique ($1/R$) en fonction de la concentration de K_2SO_4 ...	32
Figure III.6 : Conductance en fonction de la concentration de K_2SO_4 (a) membrane MEA, (b) membrane MEC.....	33
Figure III.7 : Effet de la nature de contre ion sur la courbe I-V (MEC).	35
Figure III.8 : Effet de la nature du contre-ion sur la courbe I-V (MEA) Cas des électrolytes : K_2SO_4 et KNO_3	37
Figure III.9 : Effet de la nature du co-ion sur la courbe I-V. (a) Cas de MEC ; (b) cas de MEA.	38
Figure III.10 : Courbes potentiel - temps (K_2SO_4) aux différentes densités de courants pour la région ohmique. (a) MEC ; (b) MEA.	40
Figure III.11 : Courbes potentiel - temps (K_2SO_4) aux différentes densités de courants pour la région du courant limite. (a) MEC ;(b) MEA.....	42
Figure III.12 : Courbes potentiel - temps (K_2SO_4) aux différentes densités de courants pour la région du supracritique. (a) MEC ; (b) MEA.	43
Figure III.13 : Spectroscopie électrochimique d'impédance dans 0.05N K_2SO_4 région ohmique (a) MEC (j=1.5 mA), (b) MEA (j=1.4 mA).	46

Figure III.14 : Spectroscopie électrochimique d'impédance dans 0.05N K₂SO₄ région de polarisation. (a) MEC (j=5.772mA), (b) MEA (j=5.935 mA). 47

Figure III.15 : Spectroscopie électrochimique d'impédance dans 0.05N K₂SO₄ région supracritique (a) MEC (j=10 mA), (b) MEA (j=12 mA). 48

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI.	6
Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés.	13
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimique de membrane échangeuse d'ions.	16
Tableau III.1 : Valeurs du (j_{lim}) dans les deux membranes.	31
Tableau III.2 : Pentés calculées pour chaque région.	34
Tableau III.3 : densité de courant à E=0.5V, conductivités molaires et le rayon ionique des ions.....	36
Tableau III.4 : Rayons ioniques, rayons ioniques hydratés et la conductivité molaire des ions étudiés.....	37
Tableau III.5 : Valeurs du j_{lim} dans les deux membranes.	39

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les membranes échangeuses d'ions.	
I.1. Définition d'une membrane échangeuse d'ions (MEI) :.....	4
I.2. Structure de la membrane échangeuse d'ions :.....	5
I.3. Membranes échangeuses d'ions : types et propriétés.....	6
I.4. Applications de la membrane échangeuse d'ions :.....	8
I.4.1. Dialyse par diffusion (DD) :.....	8
I.4.2. Electrodialyse (ED) :.....	9
I.4.3. Electrodialyse inverse (EDI) :.....	10
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales	
II.1. Introduction :.....	13
II.2. Produits chimiques utilisés :	13
II.3. Dispositif de mesure :	14
II.3.1. Description de la cellule :	14
II.3.2. Montage d'étude électrochimique des membranes :.....	15
II.4. Membranes étudiées :	16
II.4.1. Propriétés physico-chimiques :	16
II.4.2. Conditionnement des membranes :.....	16
II.5. Techniques électrochimiques utilisées :	17
II.5.1. Caractéristique des courbes courant-potentiel (I-V) :.....	17

II.5.2.1. Description du chronopotentiogrammes :.....	21
II.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :	23
Chapitre III : Résultats et discussion.	
III.1. Caractéristique des courbes courant-potentiel (I-V) :	26
III.1.1. Effet de la concentration en K_2SO_4 sur les caractéristiques des courbes courant-tension :.....	26
III.1.2. Comportement de la conductivité en fonction de la membrane :.....	32
III.1.3. Effet de la nature du contre-ion sur la courbe courant – potentiel :	35
III.1.3.1. Membrane échangeuse cationique MEC :.....	35
III.1.3.2. Membrane échangeuse anionique MEA :.....	36
III.1.4. Effet de la nature du co-ion sur la courbe courant-potentiel :	37
III.2. Caractéristique des courbes V-t (Etude chronopotentiométrique) :.....	39
III.2.1. Effet du courant sur le temps de transition :.....	39
III.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	44
Conclusion générale :	49
Références :	52

Introduction Générale

Les membranes de séparation sont devenues des éléments essentiels de la vie humaine en raison de leurs applications industrielles croissantes dans des domaines de haute technologie tels que la biotechnologie, la nanotechnologie et les dispositifs énergétiques à base de membranes ; en plus des différents processus de séparation et de purification à base de membranes, ces procédés sont très viables sur le plan économique en raison des faibles besoins énergétiques et de la facilité de mise à l'échelle de la conception modulaire des membranes. Les progrès réalisés dans le domaine de la technologie des membranes, notamment en ce qui concerne les nouveaux matériaux, peuvent rendre cette technologie encore plus compétitive par rapport aux procédés traditionnels, très énergivores, indésirables pour l'environnement et coûteux. Différents types de membranes ont été développés pour l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration, la microfiltration, l'évaporation, l'électrodialyse, l'électrolyte polymère solide, les applications de piles à combustible, les capteurs à membrane, les utilisations médicales telles que les organes artificiels et la libération contrôlée, différents processus électro-membranaires basés sur des membranes échangeuses d'ions [1].

Les membranes échangeuses d'ions sont l'une des membranes de séparation les plus avancées. Les applications de base du processus de membrane échangeuse d'ions reposent sur le principe d'équilibre de la membrane de Donnan et ont été utilisées pour résoudre deux problèmes environnementaux importants :

- ✓ La récupération et l'enrichissement d'ions précieux
- ✓ L'élimination d'ions indésirables des eaux usées [2], en particulier pour extraire les ions métalliques toxiques des effluents.

Les membranes échangeuses d'ions discriminent les cations et les anions (*membrane anionique et membrane cationique*), et doivent donc avoir un nombre de transport élevé pour les contre-ions. Ces membranes ont des applications potentielles en tant que nouveaux matériaux fonctionnels pour la séparation des matières ioniques, principalement utilisées dans

des solutions contenant plusieurs composants, comme la concentration électrodialytique de l'eau de mer pour produire du chlorure de sodium, la déminéralisation de l'eau salée, la désalinisation des solutions de lactosérum de fromage, la déminéralisation du jus de canne à sucre, etc. Dans certains cas, des ions spécifiques ayant été utilisés industriellement, les membranes échangeuses d'ions perméables aux ions monovalents [3] et les membranes échangeuses d'ions perméables aux protons sont importantes [4]. Outre ces applications, plusieurs essais ont été réalisés, dans lesquels les membranes échangeuses d'ions ont été utilisées comme capteurs tels que des capteurs d'humidité, des capteurs de monoxyde de carbone [5], des capteurs de médicaments [6], des transporteurs d'enzymes, des polyélectrolytes solides, un transporteur de matériaux fonctionnels, la génération de photovoltage et de photocourant, qui sont de nouveaux phénomènes et pourraient conduire à de nouvelles applications des membranes échangeuses d'ions.

Pour ces vastes applications, les propriétés les plus recherchées pour des membranes échangeuses d'ions performantes sont les suivantes :

- Sélectivité élevée - une membrane échangeuse d'ions doit être très perméable au contre-ion, mais doit être imperméable au co-ion.
- Faible résistance électrique - une membrane échangeuse d'ions doit avoir une faible résistance électrique et il y aura donc moins de chute de potentiel pendant les processus électro-membranaires.
- Bonne stabilité mécanique - la membrane doit être mécaniquement solide et présenter un faible degré de gonflement ou de rétrécissement lors du passage de solutions ioniques diluées à des solutions ioniques concentrées.
- Haute stabilité chimique - la membrane doit être stable sur une plage de pH allant de 0 à 14 et en présence d'agents oxydants.

Les propriétés de certaines membranes disponibles dans le commerce sont bien énumérées dans la littérature [7, 8]. Cependant cette énumération est loin d'être complète et est sujette à des changements rapides. En outre, il existe de nombreuses autres propriétés

spéciales de ces membranes, qui déterminent les propriétés de la membrane, qui ont souvent des effets opposés. Par exemple, un degré élevé de réticulation améliore la résistance mécanique mais augmente la résistance électrique, tandis qu'un plus grand nombre de charges ioniques dans la matrice de la membrane entraîne une faible résistance électrique mais, en général, un degré élevé de gonflement associé à une mauvaise stabilité mécanique. Il faut donc trouver un compromis entre ces propriétés pour développer de bonnes membranes échangeuses d'ions.

L'objectif de notre travail, est l'étude de la combinaison des propriétés des solutions tampon et d'électrolyte faible et leurs effets sur les phénomènes de polarisation de concentration, en particulier sur la densité de courant limite et la résistance de la région ohmique. Cette étude a été réalisée sur deux types de membrane ; une membrane anionique et une membrane cationique.

Cette mémoire a été organisée en trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous décrivons quelques notions générales sur les membranes échangeuses d'ions, leurs types et leurs différentes applications.
- ✓ Nous présenterons dans le deuxième chapitre les différentes méthodes et les techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- ✓ Dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux et la discussion des différentes techniques électrochimiques pour deux types de membrane échangeuse d'ions.
- ✓ Une conclusion générale et des perspectives closent ce mémoire.

Chapitre I : Généralités sur les membranes échangeuses d'ions.

Une membrane est définie comme une barrière semi-perméable séparant deux phases[9]. Sous l'influence d'une force motrice, certains composants peuvent traverser la membrane tandis que d'autres sont retenus. Une membrane est donc capable de transporter sélectivement des composants d'une phase à l'autre. Il existe de nombreux types de membranes que l'on peut classer en fonction de divers critères tels que ; leur morphologie (poreuse, non poreuse, symétrique, asymétrique, neutre ou chargée) et la force motrice (différence de pression, différence de concentration, force électrique).

Les membranes décrites dans ce mémoire portent des charges positives ou négatives fixes à la matrix de polymère et sont généralement appelées membranes échangeuses d'anions (chargé positivement) et membranes échangeuses des cations (chargé négativement).

I.1. Définition d'une membrane échangeuse d'ions (MEI) :

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des polymères (généralement sous forme d'un film) qui contiennent des groupes chargés positivement ou négativement fixés à la matrice polymère (Fig. I-1).

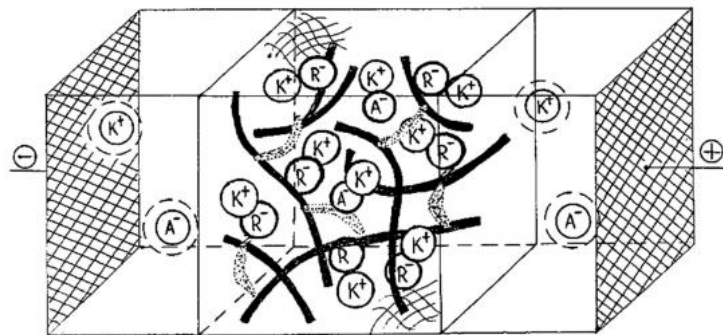


Figure I.1: Représentation schématique d'une membrane en tant que fragment d'un système électro membranaire [10].

La forte densité de ces groupes chargés à l'intérieur de la macromolécule crée une charge d'espace, qui est compensée par un nombre équivalent de groupes mobiles de signe opposé- des contre-ions.

Ces derniers, à proximité des groupes de charges fixes, créent une atmosphère ionique et assurent l'électro-neutralité du polymère. La membrane contient également un petit nombre d'ions mobiles qui ont le même signe de charge que les ions fixes, appelés co-ions[10].

I.2. Structure de la membrane échangeuse d'ion :

Le transfert sélectif des espèces chargées s'effectue suivant un mécanisme d'échange d'ions de site en site entre les ions de la solution et les contre-ions de la membrane (Figure I.2).

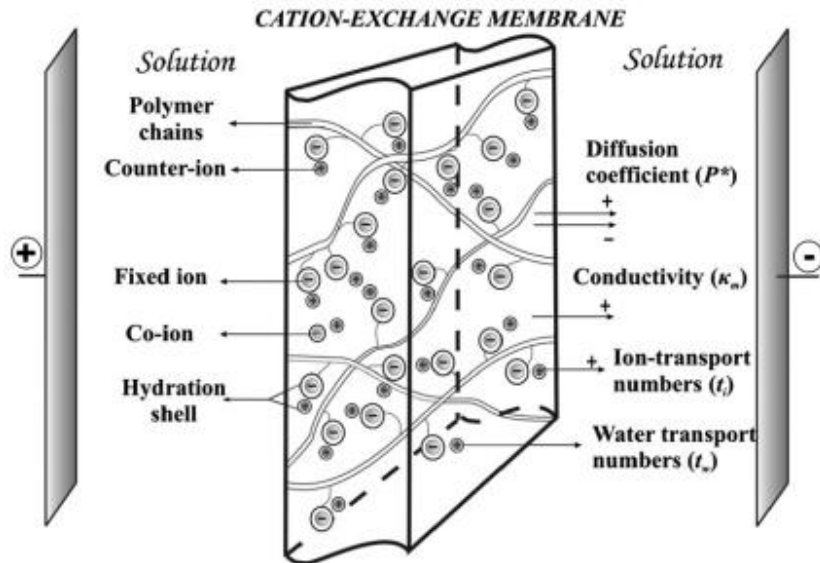


Figure I.2: Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cation[11]

Les membranes échangeuses de cations (MEC) portent des groupements fonctionnels de charge négative. Par contre, les membranes échangeuses d'anions (MEA) portent des groupements fonctionnels de charge positive. Ces mécanismes d'échanges d'ions, et donc la nature chimique des matériaux constituant les membranes échangeuses d'ions, sont très proches de ceux des résines échangeuses d'ions. Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le Tableau I.1 :

Tableau I.1 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI [11].

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
MEC	Sulfonique $-SO^-$	Acide fort
	Phosphorique $-PO_3^{2-}$	Acide fort
	Carboxylique $-COO^-$	Acide faible
	Arsénique $-AsO_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Alkylammonium $-NR_3^+$, $-NHR_2^+$; $-NH_2R^+$	Base fort
	Alkylsulfonium $-SR_2^+$	Base fort
	Alkylphosphonium $-PR_3^+$	Base faible
	Vinylpyridium $C_5H_4NH^+$	Base faible

Le groupement acide sulfonique et ammonium quaternaire rendent les membranes auxquelles ils sont attachés, respectivement fortement acides et basiques ; on peut supposer que leur dissociation est complète à tout pH. Les membranes contenant des groupes carboxyle et ammonium secondaires ou primaires sont respectivement des cations et des anions et sont faiblement acides et alcalines. Les membranes d'électrodialyse sont pour la plupart des membranes ioniques fortes.

I.3. Membranes échangeuses d'ions : types et propriétés

On trouve sur le marché et dans la littérature scientifique différents types de membranes, dont les différences proviennent de la densité de la chaîne polymère, de la concentration et du type de charges fixes ou de la forme de la membrane de la chaîne polymère ou de son caractère hydrophobe ou hydrophile[12] . Le choix des membranes est le facteur clé de l'électrodialyse, car elles permettent ou bloquent le transport des ions, en fonction de l'objectif de la séparation.

La Figure I.3 présente un schéma des principaux types de membranes ; comme on peut le voir, elles peuvent être classées en fonction de leur hétérogénéité et de leur polarité.

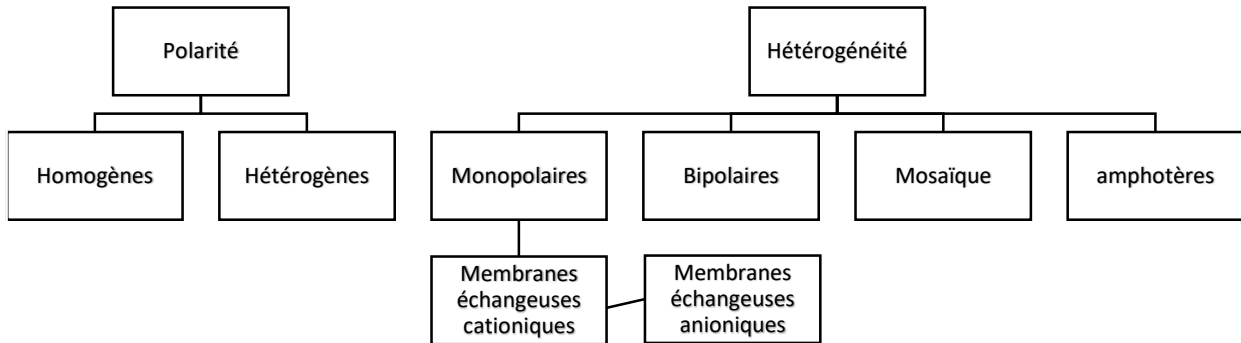


Figure I.3: Classification des membranes en fonction de leur hétérogénéité et de leur polarité.

En ce qui concerne l'hétérogénéité de la structure membranaire, les membranes sont divisées en deux types : les membranes homogènes et les membranes hétérogènes. Dans les membranes homogènes, les groupes fonctionnels immobilisés sont répartis uniformément dans la matrice polymère, alors que dans les membranes hétérogènes, les groupes immobilisés ne sont pas répartis uniformément dans la matrice polymère. Hétérogénéité, où les groupes d'ancrage sont inégalement répartis et séparés par des polymères de liaison non chargés qui augmentent la résistance mécanique de la membrane [13]. La Figure I.4 montre un schéma illustrant le cheminement d'un contre-ion à travers des membranes homogènes et hétérogènes.

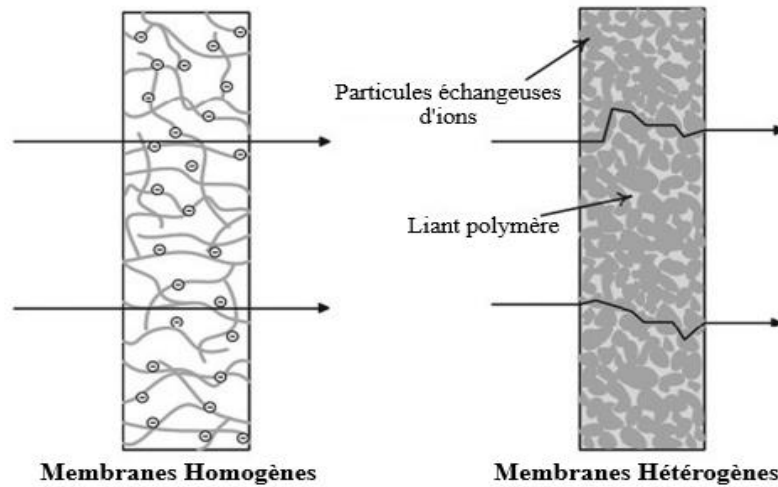


Figure I.4 : Schéma illustrant le parcours des contre-ions à travers des membranes échangeuses d'ions homogènes et hétérogènes [13].

I.4. Applications de la membrane échangeuse d'ions :

L'échange d'ions par membrane est un processus qui implique le transfert sélectif d'ions à travers une membrane semi-perméable. Cette technique trouve des applications dans divers domaines, notamment le traitement de l'eau, la conversion d'énergie et la production d'électricité. Quelques applications spécifiques de la membrane échangeuse d'ion sont répertoriées dans ce qui suit :

I.4.1. Dialyse par diffusion (DD) :

La dialyse par diffusion (DD), également connue sous le nom de concentration ou dialyse naturelle, est un processus de séparation basé sur l'MEI par un gradient de concentration à travers la membrane. En raison de sa faible consommation d'énergie et caractérisée par son respect de l'environnement, la DD a été largement appliquée dans la récupération d'acides libres ou bases des solutions de bain de traitement utilisées dans la finition de surface du procédé textile. En tant qu'élément crucial du processus de DD, les MEI déterminent les performances du processus DD. La dialyse par diffusion peut être classés en

Dialyse par Diffusion avec Récupération d'Acide (DDRA) et Dialyse par Diffusion avec Récupération de Base (DDRB) selon le type d'MEI employées [14] (Figure I.5)

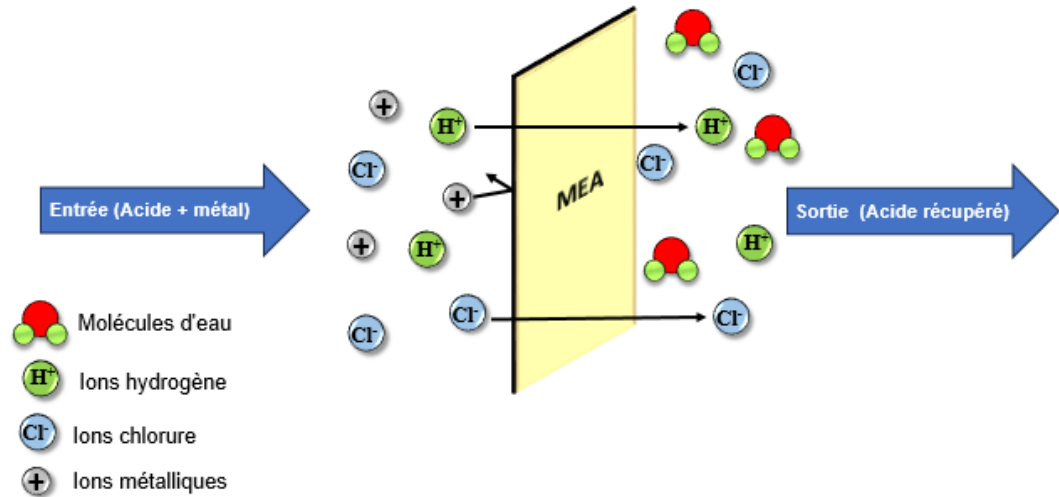


Figure I.5 : Illustration schématique du processus de dialyse par diffusion pour la séparation acide/sel [14].

I.4.2. Electrodialyse (ED) :

L'électrodialyse est un processus de séparation qui utilise un champ électrique pour séparer les particules chargées, telles que les ions d'un mélange liquide. Elle est couramment utilisée dans les industries alimentaire, chimique et pharmaceutique pour la désalinisation, la purification et la concentration de solutions.

Le processus consiste à faire passer le mélange liquide à travers une série de membranes alternativement sélectives pour les anions et pour les cations, des électrodes étant placées entre chaque membrane. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à travers les membranes, les particules chargées du liquide sont attirées par les électrodes de charge opposée, ce qui les sépare effectivement du mélange. Les ions séparés peuvent alors être collectés et jetés ou traités ultérieurement. La Figure I.6 explique le principe de l'électrodialyse :

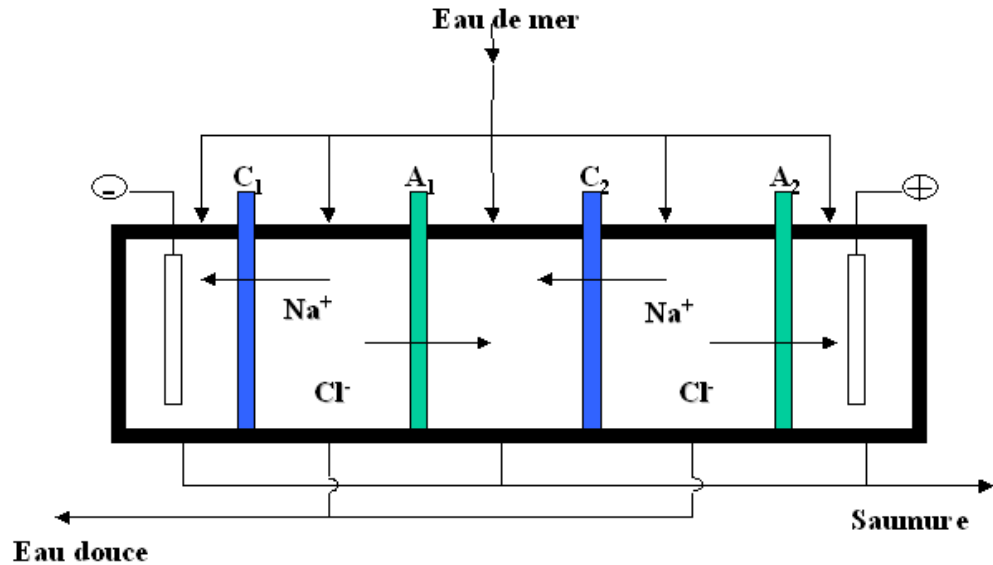


Figure I.6 : Schéma du principe d'électrodialyse.

Sous l'effet d'un courant appliqué dans les bacs externes les ions Na^+ sont attirés vers l'électrode négative et les ions Cl^- vers l'électrode positive. En raison de la sélectivité des membranes ; c'est à dire les ions Na^+ peuvent uniquement traverser les membranes cathodiques et les ions Cl^- les membranes anioniques, on obtient de l'eau douce dans deux des quatre compartiments.

I.4.3. Electrodialyse inverse (EDI) :

Comme l'électrodialyse, l'électrodialyse inverse (EDI) se compose de compartiments d'eau salée, de compartiments d'eau douce, d'MEI, d'électrodes et des compartiments à électrodes avec un couple redox adapté [15]. Comme le montre la Figure. I.7, chaque canal d'eau douce se situe entre deux canaux d'eau salée, qui sont séparés par une MEC d'un côté et une MEA de l'autre. Alors que l'eau salée et l'eau douce se mêlent, les cations et les anions diffusent à travers les MEI avec des groupes fonctionnels de charges opposées en sens opposés vers les deux électrodes d'un appareil EDI.

Le flux de diffusion ionique génère un potentiel électrochimique, qui est enregistré sous forme de tension. Les électrodes reçoivent les ions et les convertissent en courant électrique par une réaction d'oxydation ou de réduction[16]. Le courant électrique généré est capté directement par une charge externe. Le processus peut être considéré comme un mélange contrôlé, où la concentration en sel de l'eau douce est augmentée tandis que celle de l'eau salée est réduite jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

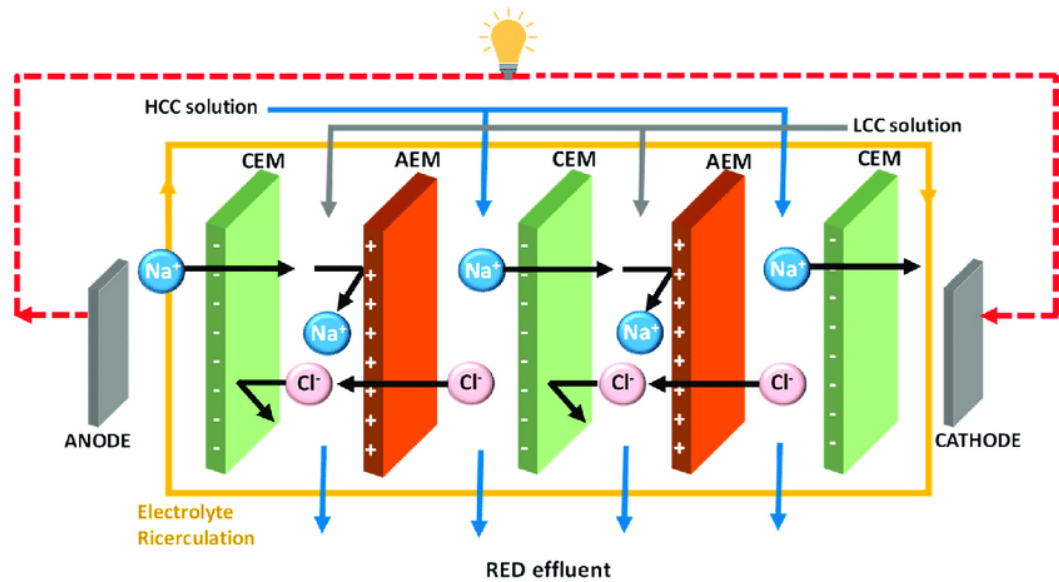


Figure I.7 : Illustration schématique de l'électrodialyse inverse (EDI) pour la production d'énergie à gradient de salinité [16].

D'après l'illustration, le compartiment à haute concentration (CHC) et le compartiment à faible concentration (CFC) sont créés par une série de membranes d'échange de cations (MEC) et de membranes d'échange d'anions (MEA). L'énergie électrique est générée par les réactions d'oxydoréduction qui se produisent sur les deux électrodes placées aux extrémités de la pile de membranes.

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les produits utilisés, une description de la cellule, le montage expérimental, les membranes échangeuses d'ions étudiées et les méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail. La partie expérimentale de ce projet a été effectuée au niveau du laboratoire de mécanique à l'université de Laghouat.

II.2. Produits chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés au cours de ce projet, sont répertoriés dans le Tableau II.1 :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Masse molaire g/mol	Pureté % massique	Densité g/cm ³	Marque
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142.04	99.5	/	SIGMA-ALDRICH
Sulfate de potassium	K_2SO_4	174.25	99	/	BDH laboratory reagents
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	40	98	/	PA Paneac
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	38	1.19	FLUKA Honeywell
Chlorure de sodium	$NaCl$	58.44	99.5	/	TM MEDIA
Sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$	132.13	99-100	/	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de potassium	KNO_3	101.1	98	/	Riedel-de Haën

Avant toute manipulation la membrane est conditionnée selon un protocole bien précis qui sera décrit par la suite. Les milieux utilisés pour le conditionnement de nos membrane

(MEA et MEC) sont constitués des solutions: $NaOH$ et HCl de concentration 0.1N et le $NaCl$ 1N, et pour l'étude électrochimique on a préparé des solutions de K_2SO_4 à différentes concentrations (0.005N, 0.01N, 0.025N, 0.05N, 0.075N, 0.1N) et des solutions $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 et KNO_3 de concentration 0.05N, ces dernières solutions ont été préparées afin d'étudier l'effet du contre ion et du co-ion.

II.3. Dispositif de mesure :

II.3.1. Description de la cellule :

Expérimentalement, l'étude d'une membrane échangeuse d'ions se fait par l'utilisation d'une cellule à deux compartiments de même volume fabriquée au laboratoire. La concentration dans le compartiment anodique est égale à celle du compartiment cathodique, la Figure II.1 représente les différentes composantes de la cellule utilisée.

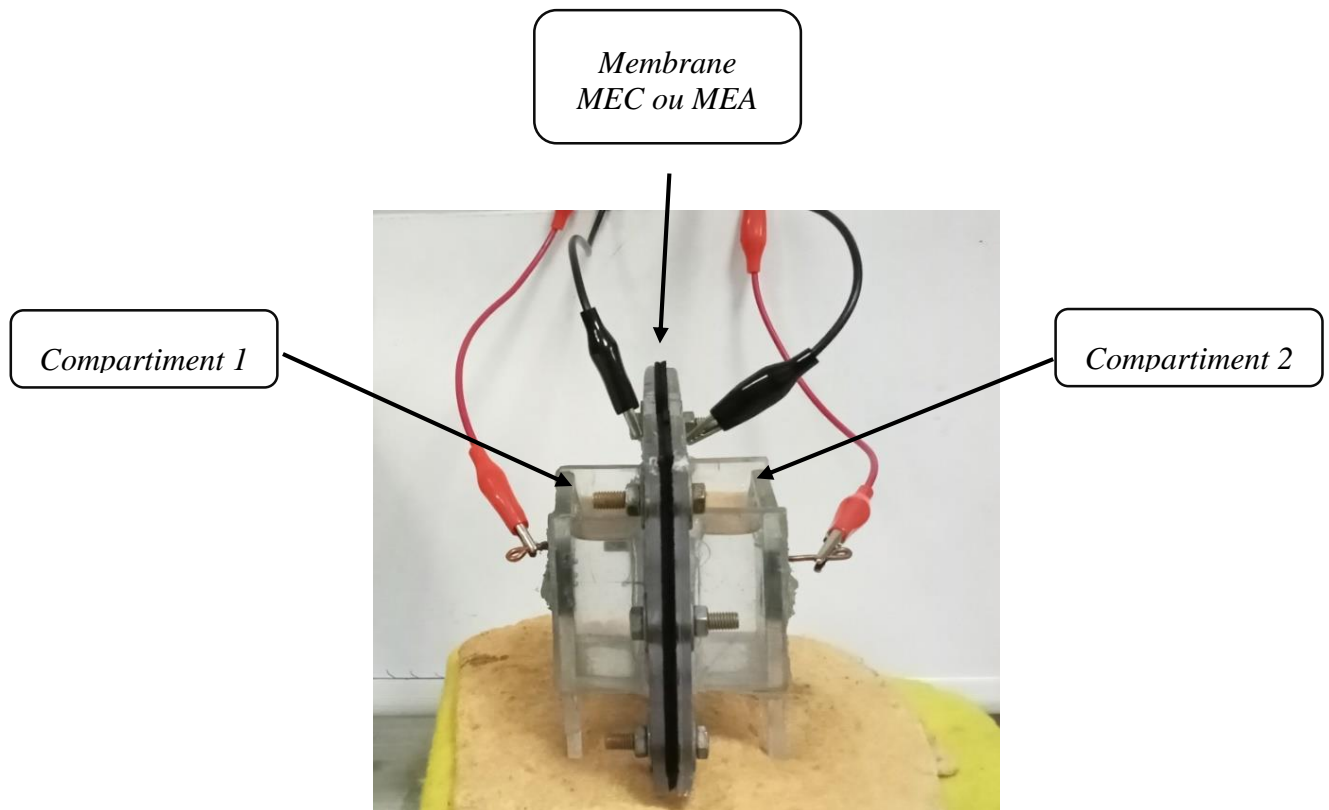


Figure II.1 : Photo de la cellule (concepteurs : Dr R.Zerdoumi-Dr A.Timmaoui).

Tout au long de ce mémoire, nous avons adopté une écriture simple afin de représenter la cellule schématiquement, comme suit :



II.3.2. Montage d'étude électrochimique des membranes :

L'ensemble des quatre électrodes est raccordé à un potentiostat de type SP 150 de la marque Biologic, associé à un ordinateur, le tout piloté par le logiciel EC-Lab V10.40 permettant l'acquisition des données. La Figure II.2 représente la photo de la chaîne électrochimique utilisée :

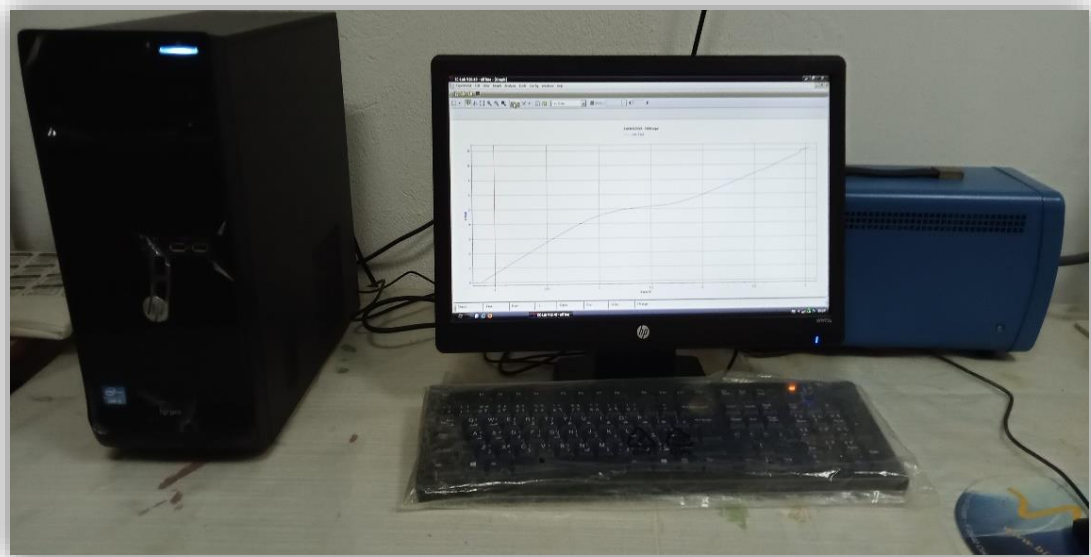


Figure II.2 : Photo de montage utilisé dans l'étude électrochimique des membranes.

II.4. Membranes étudiées :

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) étudiées dans ce travail sont fabriquées par la société japonaise TOKUYAMA-SODA, le Tableau II.2 présente leurs propriétés physico-chimiques.

II.4.1. Propriétés physico-chimiques :

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de membrane échangeuse d'ions.

Abréviation	MEC	MEA
Type de membrane	Membrane échangeuse cationique (MEC)	Membrane échangeuse anionique (MEA)
Groupe fonctionnel	- SO ³⁻ Acide fort	- N(R) ³⁺ Base fort
Épaisseur à sec	170 µm	140 µm
Résistance (Ohm)	3.0	2.4
Sélectivité	> 96 %	> 96 %
Taux de transfert d'ions (meq.g ⁻¹ .sec ⁻¹)	1.5 - 1.8	1.4 - 1.7

II.4.2. Conditionnement des membranes :

Avant toute étude, la membrane est soumise à un cycle de stabilisation pour éliminer toutes les impuretés. Ce cycle comprend les étapes suivantes, selon des normes bien établies (AFNOR-NF T90-601 de l'association française de normalisation), pour chaque membrane un protocole spécifique est appliqué :

➤ **Protocole de préparation de la membrane échangeuse d'anions MEA :**

- ✓ Immersion pendant une heure dans une solution de NaOH 0,1N à raison de 200 ml par gramme de membrane.

- ✓ Rinçage à l'eau distillée à raison d'un litre par gramme de membrane, puis les deux faces de la membrane sont essuyées avec du papier filtre.
- ✓ Immersion pendant une heure dans une solution HCl 0,1N à raison de 200ml par gramme de membrane.
- ✓ Rinçage avec une solution de NaCl 1M à raison d'un litre par gramme de membrane.

Ce cycle est effectué deux fois, puis la membrane est immergée pendant 24 heures dans la solution à traiter.

➤ **Protocole de préparation membrane échangeuse de cations MEC**

Le cycle de stabilisation de la membrane cationique est le même que celui de la membrane anionique sauf que l'ordre d'immersion dans HCl et NaOH est inversé.

Après le cycle de stabilisation, les membranes sont pré-conditionnées pendant 24 heures dans la solution d'électrolyte avec les mêmes caractéristiques utilisées dans les expériences (membrane 100 ml / 10 cm²).

II.5. Techniques électrochimiques utilisées :

II.5.1. Caractéristique des courbes courant-potentiel (I-V) :

L'allure générale de la courbe I-V donnant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué à une membrane échangeuse d'ions est représentée sur la *Figure II.3*. La courbe courant-tension (CVC) d'une membrane échangeuse d'ions (MEI) peut être divisée en trois régions :

- Zone (A) : où la densité varie linéairement avec le potentiel ; le système suit donc la loi d'Ohm, et la résistance électrique constante est égale à l'inverse de la pente de la droite.

- Zone (B) : où l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente ; appelée densité de courant limite (DCL). C'est la zone de la polarisation.
- Zone (C) : où l'intensité croît avec le potentiel, c'est la zone du courant supracritique.

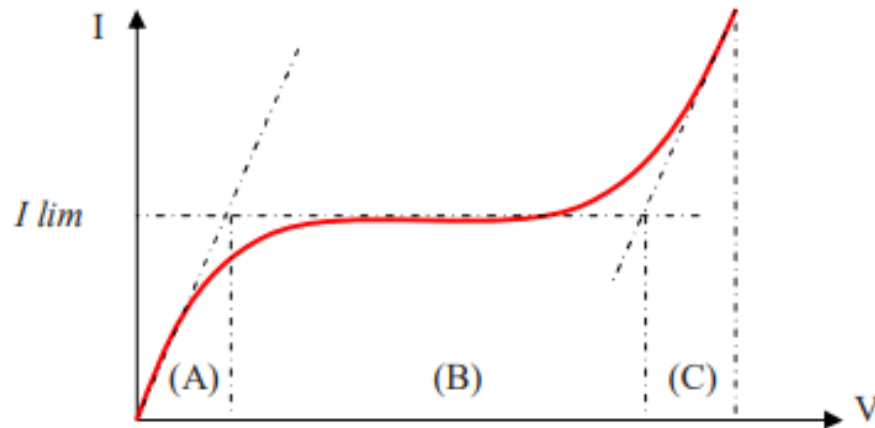


Figure II.3 : Courbe courant-tension typique d'une membrane échangeuse d'ions monopolaire en électrodialyse[17].

II.5.1.1. Densité de courant limite :

Si la densité du courant augmente cela provoque un accroissement du flux d'ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle. C'est la densité maximale de courant qui peut être atteinte. Elle est appelée densité de courant limite, notée " j_{lim} "[18]

$$j_{lim} = \frac{Z_i \cdot F \cdot D \cdot C}{\delta(\bar{t} - t)} \quad (\text{Equation II.1})$$

Où :

j_{lim} : Densité du courant limite (A/m^2) ;

C : Concentration de la solution (mol/L),

D : Le coefficient de diffusion du sel (m^2/s),

δ : L'épaisseur de la couche limite (m),

\bar{t} : Nombre de transport de contre-ions dans la solution,

t : Nombre de transport de contre-ions dans la membrane

F : Constante de Faraday (Cb/mol).

II.5.1.2. Méthode de détermination de la densité du courant limite :

L'équation (II.1), qui donne l'expression théorique de j_{lim} , n'est pas utilisée dans la pratique, puisqu'elle requiert la connaissance de divers paramètres difficilement accessibles, par exemple l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Dans des conditions fixées, j_{lim} est déterminée graphiquement. La méthode consiste à utiliser la courbe de polarisation V-I (Figure II.4), à l'aide du logiciel « *Origin* » on trace la dérivée $dE/dj = f(j)$ (Figure II.5), le maximum de cette courbe représente la valeur de l'intensité correspondant au plateau j_{lim} .

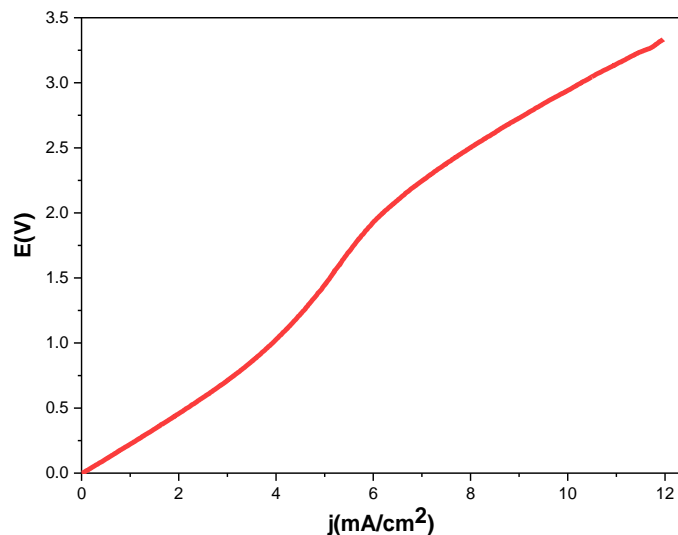


Figure II.4 : Courbe de V-I.

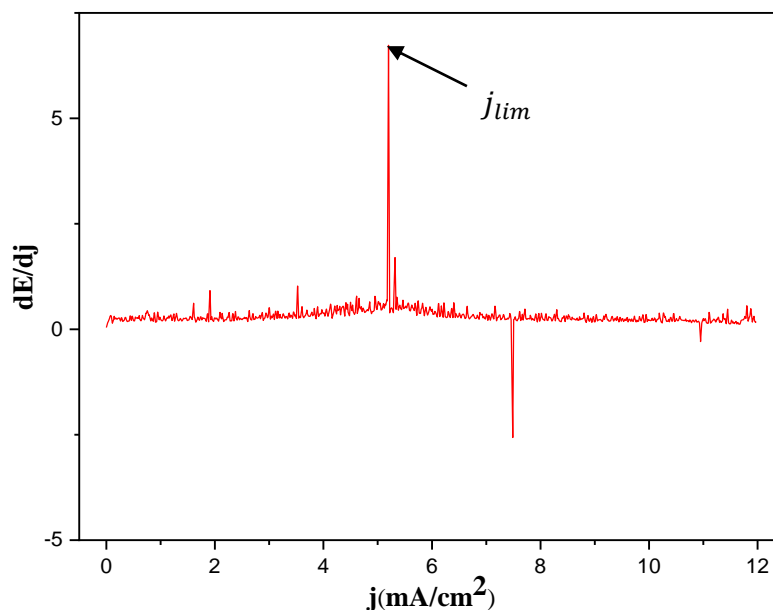


Figure II.5 : Courbe de $dE/dj = f(j)$.

II.5.2. Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie (CP) est une technique électrochimique utile pour d'identifier les différents phénomènes qui se déroulent dans les processus interfaciaux, et a été appliquée pour évaluer les propriétés de transport de différents ions à travers les membranes échangeuse d'ions (MEI).

Cette technique fournit des données intéressantes concernant l'hétérogénéité de la membrane, la conductivité électrique, la perméabilité et les nombres de transport. En outre, elle représente une mesure indirecte des changements dans la composition de la solution qui ont lieu au niveau de la membrane, composition de la solution qui se produit à l'interface membrane/solution et aide à la compréhension des phénomènes se produisant en conséquence des phénomènes de polarisation de la concentration (dissociation de l'eau, convection gravitationnelle et électroconvection), de l'encrassement et de l'entartrage.[19].

II.5.2.1. Description du chronopotentiogrammes :

Les courbes chronopotentiométriques présentent des régions bien définies et des formes distinctes en fonction de la densité de courant appliquée (Figure II.6)

Sur la courbe I, on peut voir que le potentiel de la membrane présente une valeur constante. Ceci se produit lorsque la densité de courant appliquée est inférieure à la densité de courant limite (j_{lim}), à laquelle l'épuisement des ions près de la surface de la membrane se produit en conséquence d'une polarisation intense de la concentration. La différence de potentiel enregistrée est principalement associée à la chute ohmique provoquée par le système membrane/électrolyte.

Lorsque la densité de courant appliquée est légèrement augmentée (courbe II), la courbe montre à un moment donné un léger point d'inflexion lié à l'augmentation de potentiel due à la formation d'un gradient de concentration à proximité de la membrane. Ce point d'inflexion est également observé et s'accroît lorsque la densité de courant appliquée augmente (voir courbe II et courbe III).

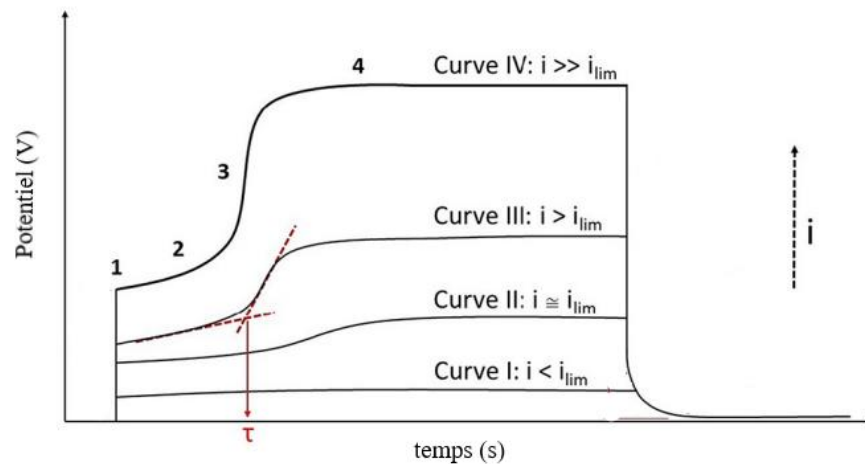


Figure II.6: Représentation de courbes chronopotentiométriques typiques de membranes monopolaires[20].

Pour les densités de courant supérieures à la densité de courant limite d'un système donné (courbes III et IV), le point d'inflexion s'accroît, on peut distinguer quatre régions différentes :

- Région 1 : avant d'imposer une densité de courant, la chute de potentiel de la membrane est nulle. Lorsque le courant est activé, une augmentation immédiate de la chute de potentiel apparaît dans les chronopotentiogrammes. Ce potentiel initial est lié à la contribution ohmique du système membrane/électrolyte.

- Région 2 : Une augmentation lente de potentiel a lieu en raison du développement de petits gradients de concentration dans la solution près de la surface de la membrane. Ce phénomène est principalement régi par des mécanismes d'électrodiffusion. Lorsqu'un courant de sous-limitation est appliqué (comme le montre la courbe I), cette région 2 se prolonge même pendant une longue période et, dans ce cas, la région 3 n'est pas atteinte.

- Région 3 : Un point d'inflexion où l'augmentation de la chute de potentiel devient plus prononcée en peu de temps est enregistré en raison de l'apparition d'une polarisation intense de la concentration. À ce moment, la concentration des contre-ions dans la solution près de la couche membranaire atteint des valeurs proches de zéro, ce qui provoque une forte augmentation de la résistance à laquelle sont confrontés les ions pour être transférés à travers la membrane. Ce phénomène se produit uniquement lorsque la densité de courant appliquée est supérieure à la densité de courant limite correspondante (comparer la courbe I à la courbe IV). Dans la région 3, il est possible de déterminer le temps nécessaire à l'appauvrissement en ions dans la couche limite de diffusion, appelé "*temps de transition τ* ", comme le montre la courbe III.

- Région 4 : Le système atteint un état d'équilibre, où la chute de potentiel reste pratiquement constante jusqu'à ce que le courant cesse. Le système développe une autre façon de se soutenir avec l'émergence de mécanismes de transfert de courant qui dépassent les

limites, tels que l'électroconvection, la convection gravitationnelle et la dissociation des molécules d'eau.[20]

II.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$. (Figure II.7)



Figure II.7 : Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{Équation II.2})$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Figure II.7). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{Ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{Équation II.3 et II.4})$$

Avec $j = \sqrt{-1}$, $|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes

$$[21] : \quad |Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{Équation II.5 et II.6})$$

Où :

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_j = |Z| \sin \varphi \quad (\text{Équation II.7 et II.8})$$

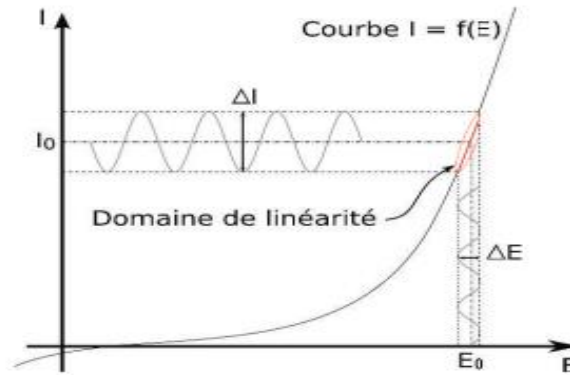


Figure II.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [21].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) peut également être utilisée pour caractériser les membranes échangeuses d'ions. Elle peut être utilisée pour déterminer le type de régime du système ou évaluer les propriétés électrochimiques des membranes échangeuses d'ions, telles que leur conductivité ionique, leur résistance à la diffusion des ions et leur perméabilité sélective aux ions. En mesurant l'impédance de la membrane sur une plage de fréquences, on peut obtenir des informations sur les mécanismes de transport des ions à travers la membrane.

Chapitre III : Résultats et discussion.

III.1. Caractéristique des courbes courant-potentiel (I-V) :

Les courbes I-V ont été tracé afin d'identifier les différentes zones ; zone ohmique, région du courant limite DCL, et enfin la région supracritique. Les différents aspects ont été étudiés :

1. Effet de la concentration l'électrolyte K_2SO_4 .
2. Effet du contre ion :
 - Na^+ , K^+ et NH_4^+ pour la membrane échangeuse cationique MEC.
 - SO_4^{2-} et NO_3^- pour la membrane échangeuse anionique MEA.
3. L'effet du co-ion :
 - SO_4^{2-} et NO_3^- pour la membrane échangeuse cationique MEC.
 - Na^+ , K^+ et NH_4^+ pour la membrane échangeuse anionique MEA.

III.1.1. Effet de la concentration en K_2SO_4 sur les caractéristiques des courbes courant-tension :

Pour les membranes échangeuses de cations et d'anions, la voltamétrie à balayage linéaire (mode galvanostatique) sera appliquée en changeant la concentration de la solution de K_2SO_4 dans la cellule, les concentrations sont : 0,005 ; 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1N. Le courant électrique appliqué varie de 0 à 25mA à une vitesse de balayage fixe égale à 10 μ A/sec.

La Figure III.1, représente l'effet de la concentration sur les deux membranes. A partir de ces courbes nous avons déterminé les densités du courant limite (j_{lim}) à chaque concentration, selon la méthode citée dans le paragraphe II.5.1.2 (chapitre II), les courbes obtenues sont des droites (Figure III.2).

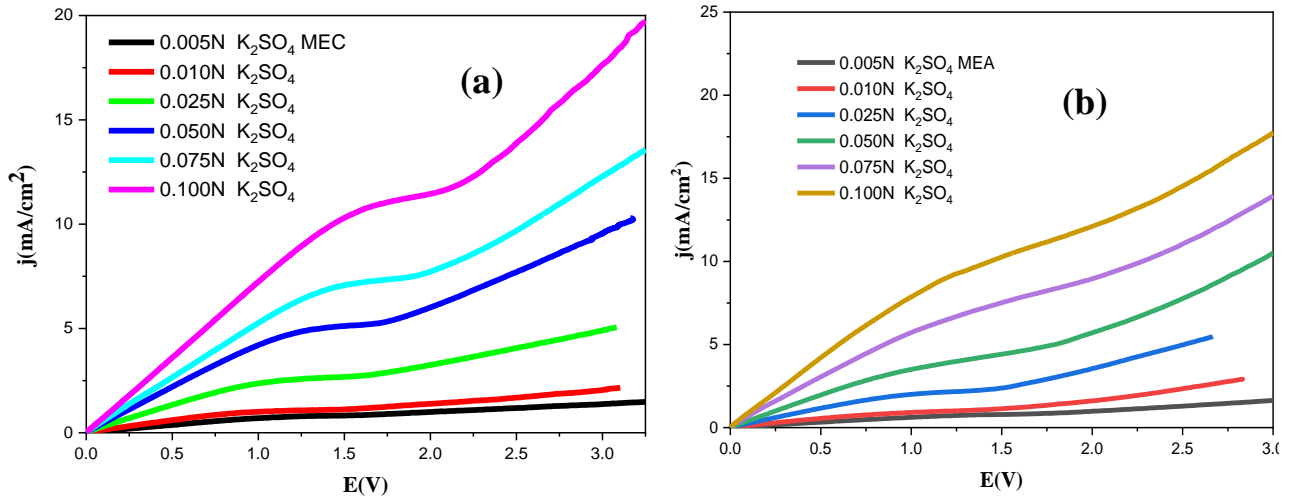
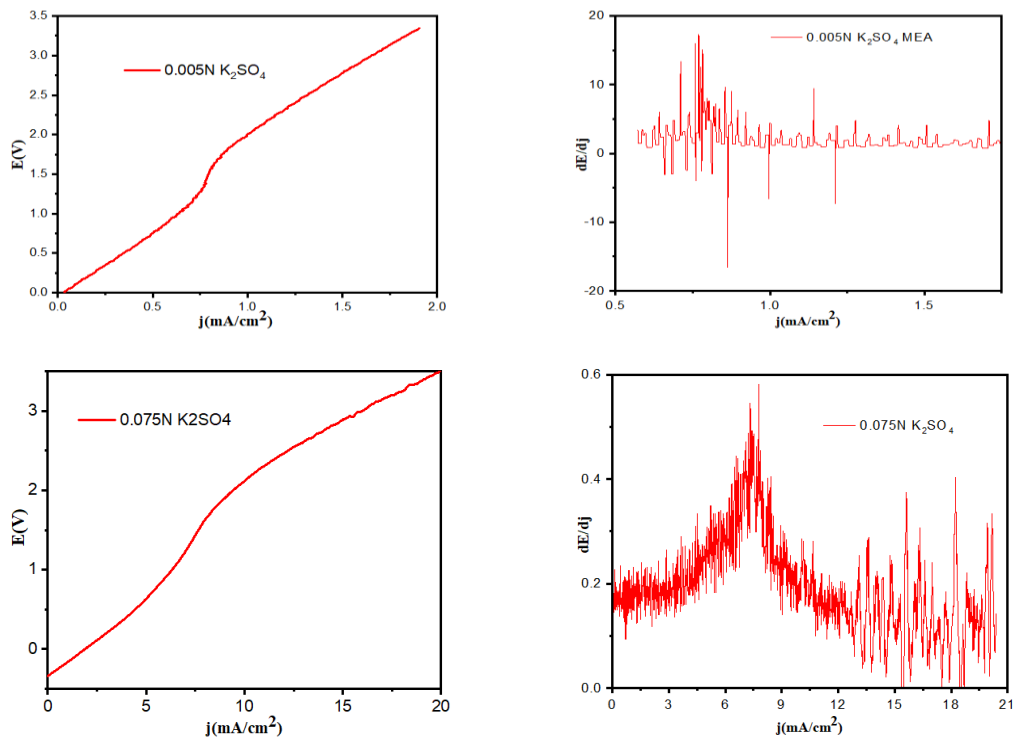


Figure III.1 : Influence de la concentration de K_2SO_4 sur les courbes I-V de la membrane (a) MEC et (b) MEA.

Pour chaque concentration de K_2SO_4 nous avons déterminé la densité du courant limite j_{lim} les Figures III.2 et III.3 représentent respectivement, les courbes $E=f(j)$ de chaque concentration avec leurs dérivées, pour les deux membranes MEA et MEC.

❖ Pour la membrane anionique MEA :



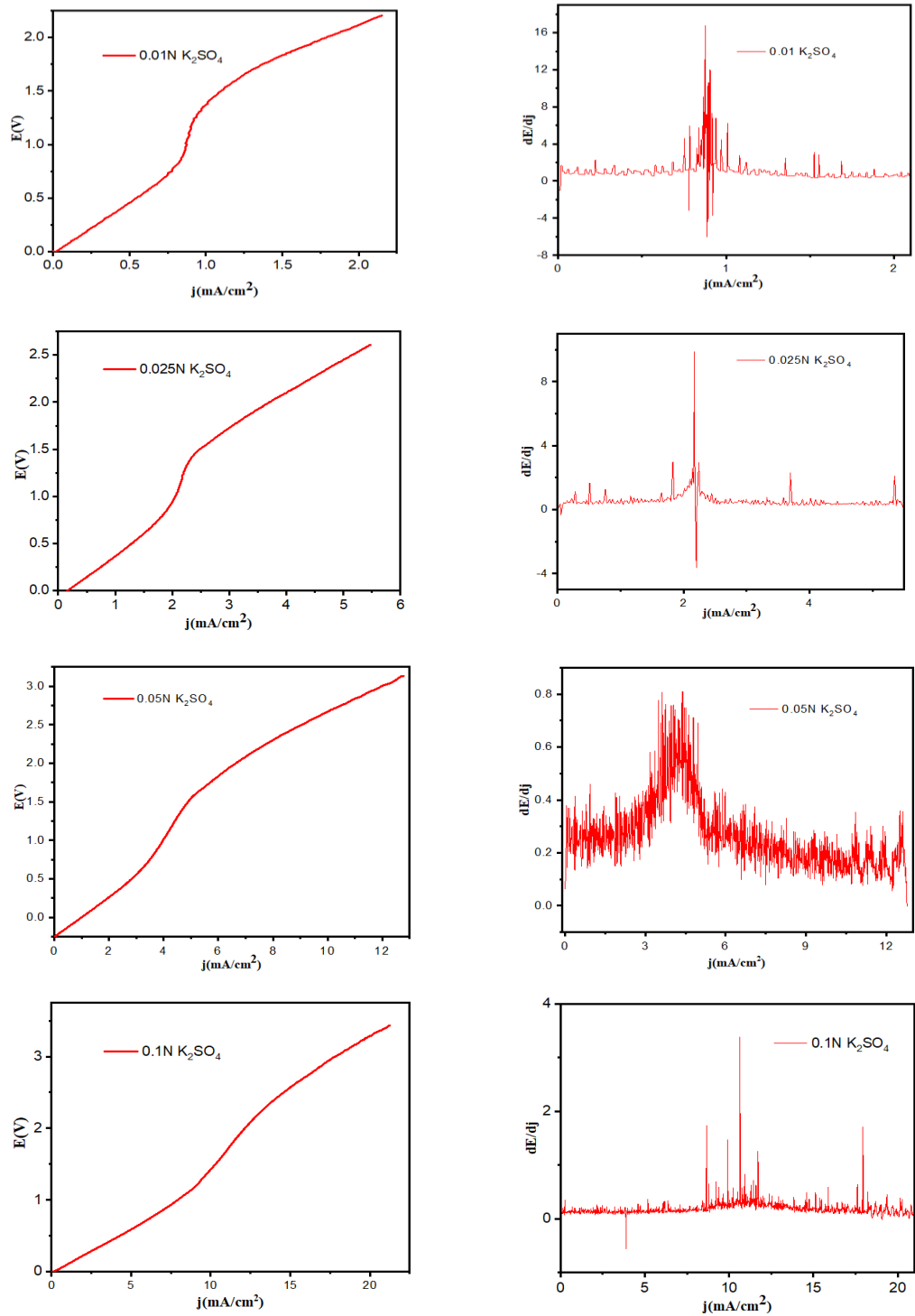
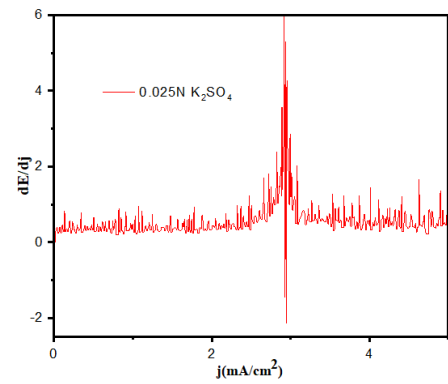
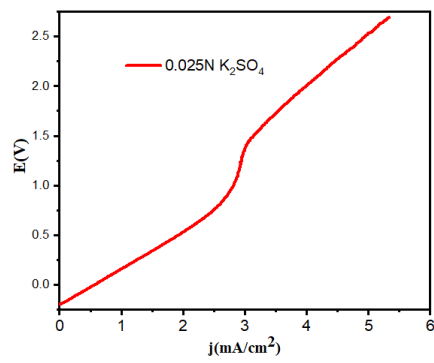
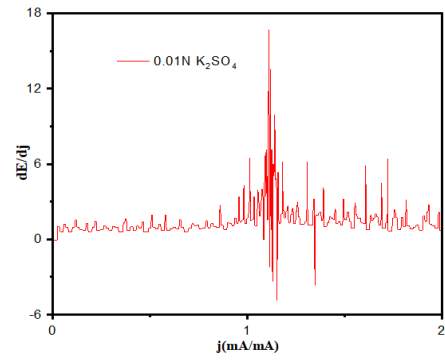
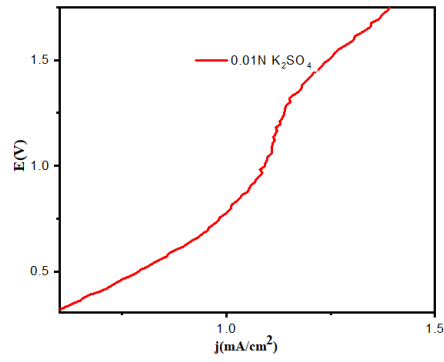
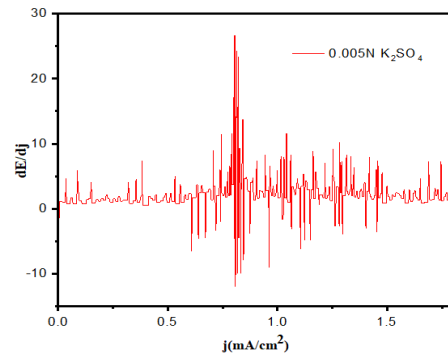
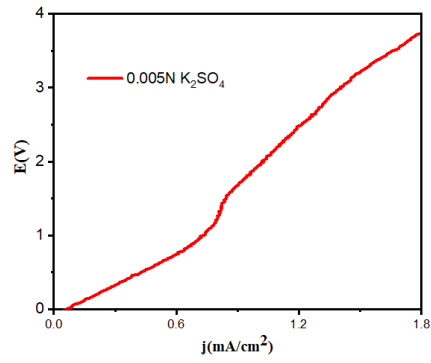


Figure III.2 : Courbes E - j et leurs dérivées pour chaque concentration de K_2SO_4 pour MEA.

❖ Pour la membrane cationique MEC :



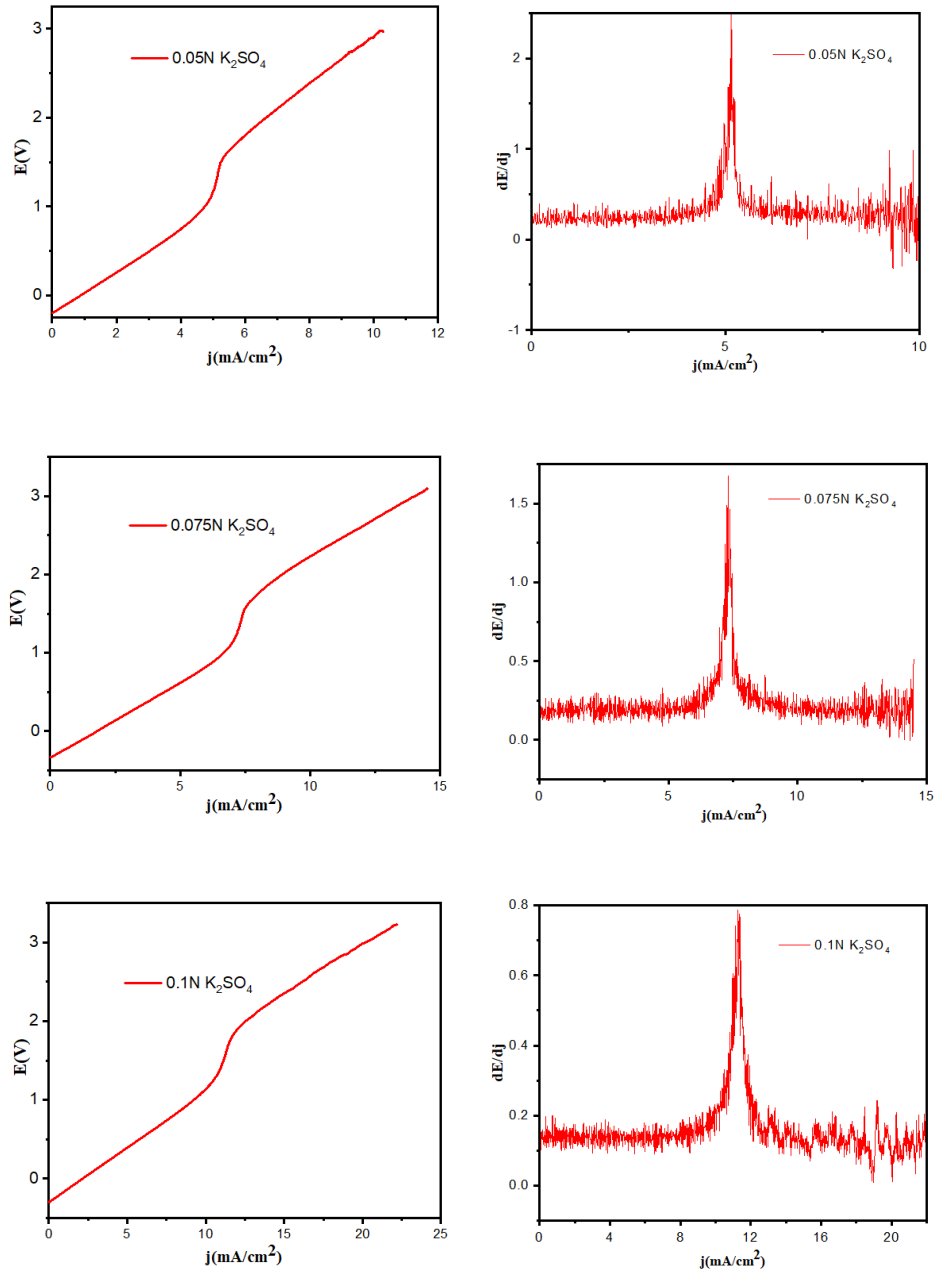


Figure III.3 : Courbes $E-j$ et leurs dérivés pour chaque concentration de K_2SO_4 pour MEC.

Les valeurs des densités du courant limite j_{lim} obtenues à partir les Figure III.2 et III.3 sont regroupées dans le Tableau III.1. Cela nous a permis de tracer les courbes $j_{lim} = f(C)$; ces derniers sont des droites (Figure III.4)

Tableau III.1 : Valeurs du (j_{lim}) dans les deux membranes.

C(N)	0.005	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1
$j_{lim}(mA/cm^2)$: MEA	0.77	0.876	2.17	4.39	7.78	11.45
$j_{lim}(mA/cm^2)$: MEC	0.81	1.109	2.92	5.146	7.29	11.28

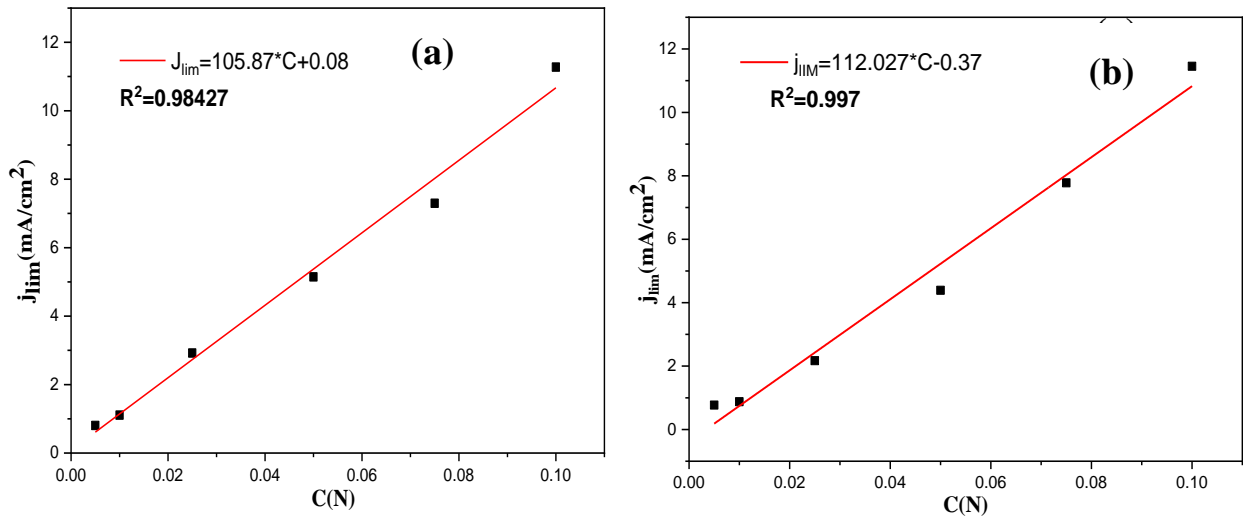


Figure III.4 : Densité de courant limite en fonction de la concentration de K_2SO_4 pour les deux membranes : (a) MEC ; (b) MEA.

A la lumière des résultats obtenus nous pouvons déduire ce qui suit :

- ✓ Les courbes I-V des membranes MEC et MEA, sont distinguées par la présence de trois régions : la zone ohmique, le plateau de polarisation et la zone de courant supracritique et ceci quel que soit la concentration.
- ✓ La longueur de plateau diminue lorsque la concentration augmente.
- ✓ La variation du j_{lim} en fonction de la concentration (Figure III.4) est linéaire et de type $y = ax$; ce qui est conforme à l'équation $j_{lim} = \frac{Z_i.F.D.C}{\delta(\bar{t}-t)}$.

- ✓ La pente de la courbe I-V dans la zone ohmique, augmente avec l'augmentation de la concentration de K_2SO_4 , sachant que cette pente représente la conductance ($\frac{1}{R}$), ce qui implique que le terme : $\frac{Z_i \cdot F \cdot D}{\delta(\bar{t}-t)}$ est constant, donc : $j_{lim} = K C$; K étant positive, la densité de courant limite augmente donc, linéairement avec la concentration de K_2SO_4 .

III.1.2. Comportement de la conductivité en fonction de la membrane :

Nous avons calculé pour les deux MEA et MEC, la pente de la zone ohmique ($1/R_{ohm}$) et la pente de plateau de polarisation ($1/R_{pol}$) à différentes concentrations. Les Figure III.5(a) et Figure III.5(b) représentent la variation de la conductance en fonction de la concentration.

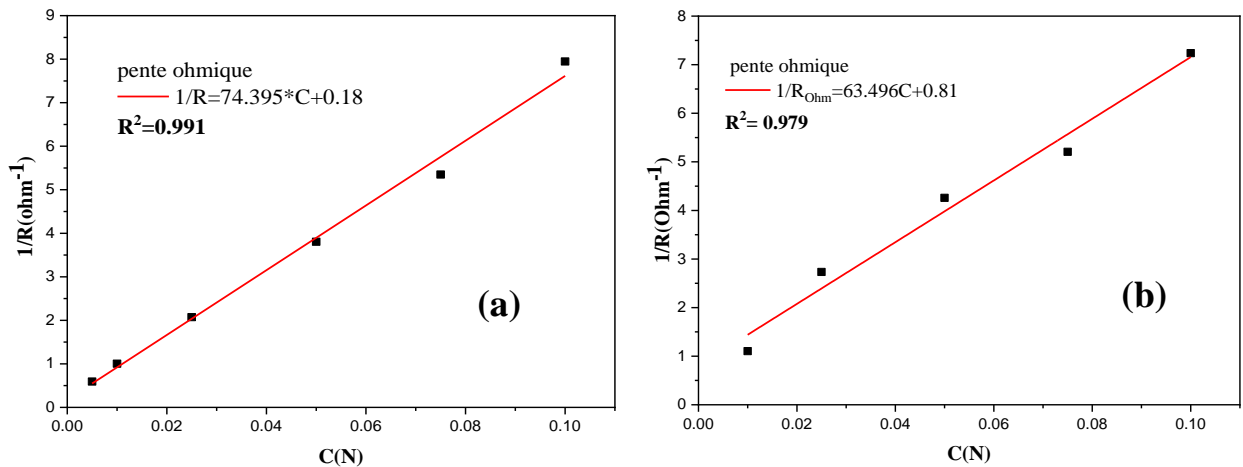


Figure III.5 : Pente de la zone ohmique ($1/R$) en fonction de la concentration de K_2SO_4
(a) membrane MEA et (b) membrane MEC.

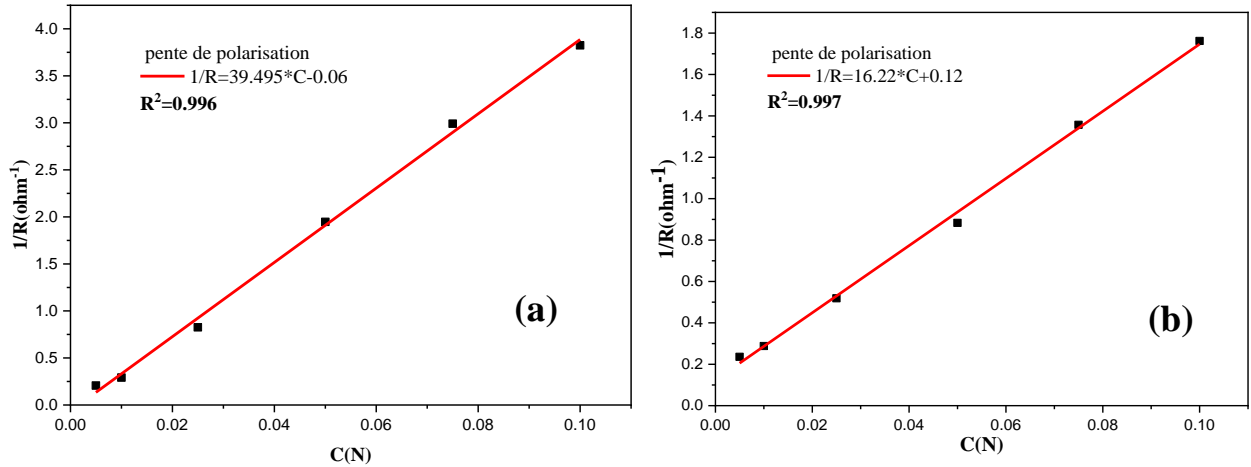


Figure III.6 : Conductance en fonction de la concentration de K_2SO_4 (a) membrane MEA, (b) membrane MEC.

Comme le montre la Figure III.5 et la Figure III.6, les graphes sont des droites de forme : $\frac{1}{R} = A \cdot C$, donc il y a une relation proportionnelle entre les pentes de la région ohmique ($1/R_{Ohm}$) et les pentes du plateau ($1/R_{pol}$) en fonction de la concentration en sulfate de potassium.

D'autre part sachant que la conductivité molaire équivalente de l'électrolyte en solution aqueuse est donnée par l'équation suivante :

$$\Lambda_m = \frac{K}{R} C \Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{\Lambda_m}{K \cdot C} \quad (\text{Équation III.1})$$

Avec :

Λ_m : Conductivité molaire équivalente.

K : Constant de cellule.

R : Résistance.

C : Concentration.

D'après l'équation III.1 et l'équation de ces courbes, on peut conclure que les pentes de ces droites sont directement proportionnelles aux valeurs expérimentales des conductivités molaires équivalentes, ces pentes sont affichées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Pentes calculées pour chaque région.

Membrane	Λ_m/K	
	MEA	MEC
Pente de la région ohmique	74.396	63.496
Pente de la région plateau	39.495	16.22

D'après le Tableau III.2 on peut conclure ce qui suit :

- Dans le cas de la membrane échangeuse anionique MEA, on remarque que la conductivité molaire équivalente de l'électrolyte dans la région du plateau a diminuée presque de moitié que celle de la région ohmique.
- Dans le cas de membrane échangeuse cationique MEC, on remarque que la valeur de la conductivité molaire équivalente d'électrolyte dans la région ohmique est presque quatre fois plus grande que celle de la région plateau.
- Les conductivités molaires équivalentes de la membrane MEA sont supérieures que ceux de la membrane MEC.

En résumé, la conductivité de la région ohmique est nettement supérieure que la conductivité de la région plateau, et ceci quel que soit le type de membrane ; en plus il semble que la membrane anionique présente une meilleure conductivité que la membrane cationique, ce qui est en accord avec la littérature [20].

III.1.3. Effet de la nature du contre-ion sur la courbe courant – potentiel :

III.1.3.1. Membrane échangeuse cationique MEC :

Dans ce cas nous allons étudier l'influence de la nature des contre-ions sur le phénomène de polarisation de la membrane échangeuse de cations MEC, les contre-ions testés sont K^+ , Na^+ et NH_4^+ selon les trois systèmes suivants :

- 0.05N K_2SO_4 / MEC / 0.05N K_2SO_4
- 0,05N Na_2SO_4 /MEC / 0,05N Na_2SO_4
- 0,05N $(NH_4)_2SO_4$ /MEC / 0,05N $(NH_4)_2SO_4$

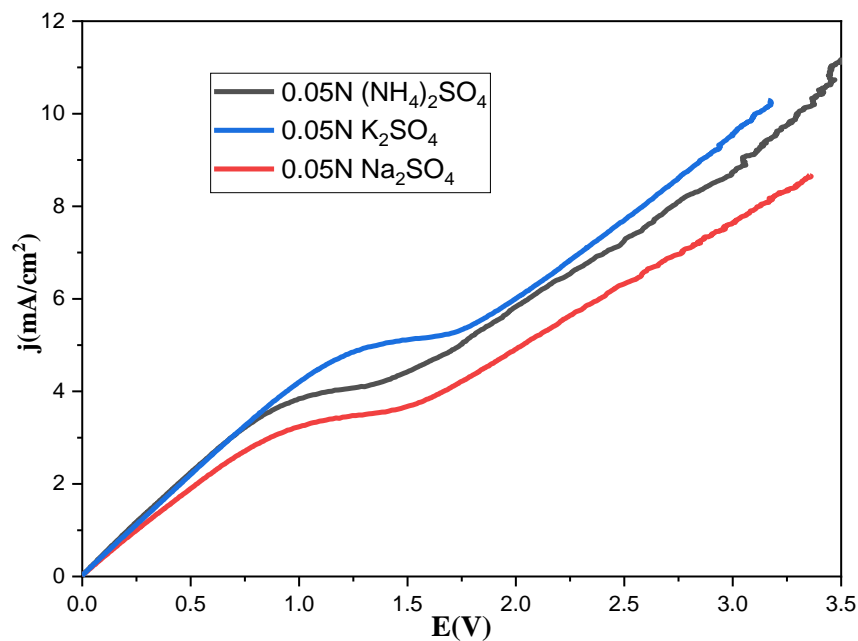


Figure III.7 : Effet de la nature de contre ion sur la courbe I-V (MEC).

A partir de ces graphes nous avons calculés les densités de courant limite, et effectués une petite analyse en tenant compte des conductivités équivalentes limites et des rayons ioniques des trois contre-ions (Tableau III.3) :

- ✓ La densité de courant limite est fortement influencée par la nature du contre-ion.
- ✓ Le courant limite de l'ion sodium Na^+ est inférieur à celui de l'ion potassium K^+ . Cela peut être facilement expliqué en considérant la différence des conductivités molaires équivalentes et leurs rayons ioniques de ces ions en solution.
- ✓ La conductivité molaire de l'ion K^+ est égale à celle de l'ion NH_4^+ , ce qui explique la superposition de leurs courbes dans la zone ohmique.

Tableau III.3 : Densité de courant à $E=0.5V$, conductivités molaires et le rayon ionique des ions.

Ions	Na^+	NH_4^+	K^+
$j(mA/cm^2)$ à $E = 0.5V$	1.89	2.3	2.3
$10^4 \cdot \lambda^0 (S \cdot m^2 \cdot eq^{-1})$	50,12	73,40	73,54
Rayon ionique (Å)	1.02	1.38	1.61

III.1.3.2. Membrane échangeuse anionique MEA :

De la même manière, nous avons étudié l'effet de la nature d'anion sur la densité de courant limite de la membrane anionique MEA, les deux systèmes étudiés sont :

- K_2SO_4 0.05N / MEA / 0.05N K_2SO_4 .
- KNO_3 0.05N / MEA / 0.05N KNO_3 .

La Figure III.8 présente les résultats obtenus :

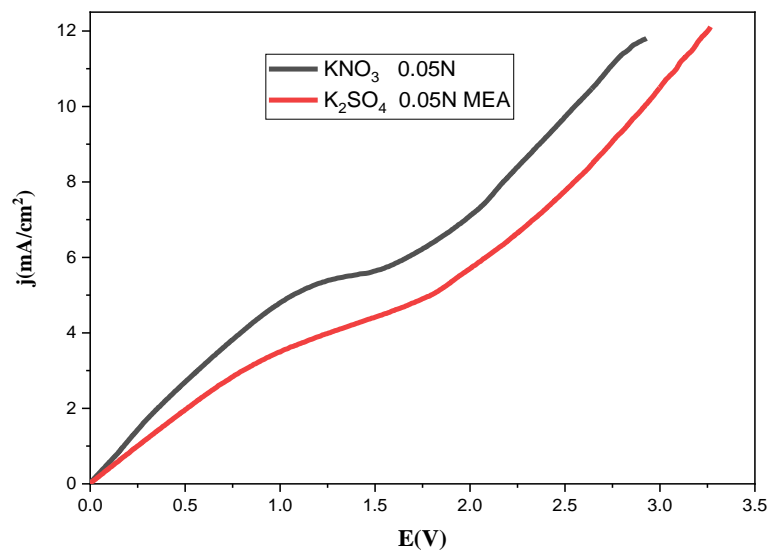


Figure III.8 : Effet de la nature du contre-ion sur la courbe I-V (MEA) Cas des électrolytes : K_2SO_4 et KNO_3 .

A partir des courbes obtenues, on constate que les densités de courant de l'électrolyte contenant les nitrates sont supérieures à ceux des sulfates, cela peut être expliqué par le fait que le rayon de l'ion nitrate est inférieure à celui du sulfate (Tableau III.4), qui peut favoriser le déplacement des ions nitrates plus rapidement que ceux des sulfates.

Tableau III.4 : Rayons ioniques, rayons ioniques hydratés et la conductivité molaire des ions étudiés [24].

Ions	Rayon ionique (Å°)	Rayon ionique hydraté (Å°)	$\lambda^0 (10^{-4} S.m^2.eq^{-1})$
NO_3^-	2.64	3.35	71.42
SO_4^{2-}	2.90	3.79	160

III.1.4. Effet de la nature du co-ion sur la courbe courant-potential :

L'influence des co-ions sur la courbe de polarisation est étudiée dans le cas de la membrane cationique (MEC) et de la membrane anionique (MEA).

Dans le cas de la membrane MEC, le courant est transporté par l'ion potassium (K^+) résultant de la dissolution de ses nitrates et de ses sulfates. Alors que l'ion sulfate (SO_4^{2-}) est responsable du transfert de courant dans la membrane MEA, par dissolution des trois sels : sulfates de potassium (K_2SO_4), sulfate de sodium (Na_2SO_4) et sulfates d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.9.

Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes, théoriquement, ils ne participent pas au transfert à travers la membrane. Dans le cas de la membrane anionique, la région ohmique et le plateau de polarisation ne sont pas affectés par l'effet de co-ion. Tandis que pour la membrane cationique MEC, l'effet du co-ion est nettement plus visible dans la région ohmique, et est plus accentué dans la région plateau de polarisation.

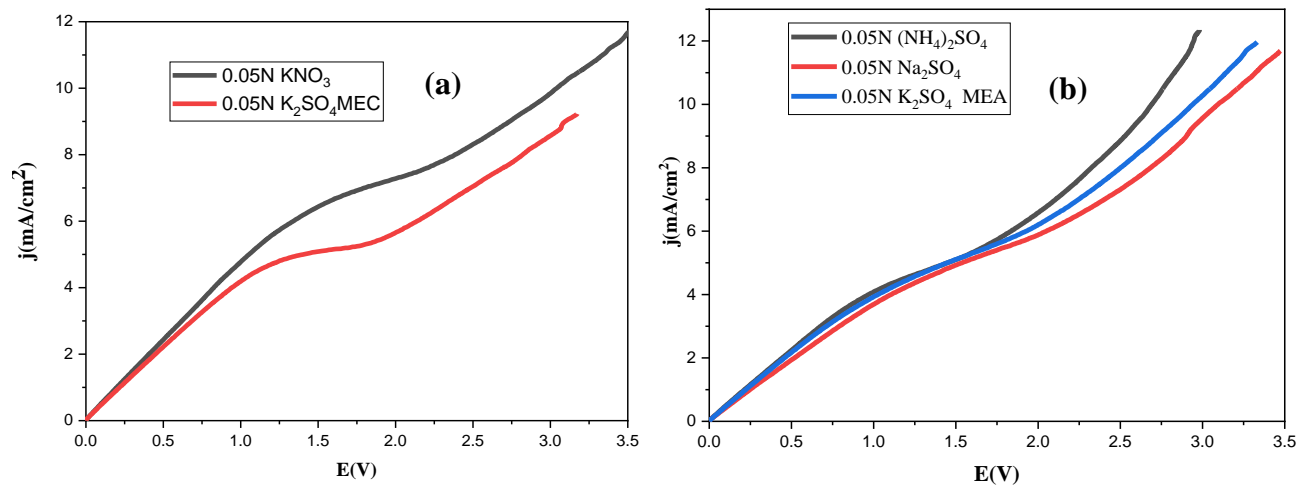


Figure III.9 : Effet de la nature du co-ion sur la courbe I-V. (a) Cas de MEC ; (b) cas de MEA.

En conclusion, on peut dire que quel que soit le co-ion la membrane anionique n'est pas affectée.

III.2. Caractéristique des courbes V-t (Etude chronopotentiométrique) :

III.2.1. Effet du courant sur le temps de transition :

Les courbes chronopotentiométrique typiques sont tracés pour une solution de K_2SO_4 à différentes concentrations et avec des membranes échangeuses de cations et d'anions en appliquant différentes densités de courant.

De la même manière (Figure III.2 et Figure III.3), les valeurs des densités de courant limite calculées à chaque concentration, pour chacune des membranes MEA et MEC, aux différentes régions, ohmique, plateau et supracritique sont regroupés dans le Tableau III.5 :

Tableau III.5 : Valeurs du j_{lim} dans les deux membranes.

	C(N)	0.005	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1
MEA	$j_{lim}(mA/cm^2)$	0.82	1.02	2.81	5.31	11.32	12.00
MEC	$j_{lim}(mA/cm^2)$	0.59	1.10	1.77	5.33	8.81	13.74

En ce qui concerne l'étude chronopotentiométrique, les courants ont été choisis dans les trois régions :

- Région ohmique, les courbes V-t seront tracées à des densités de courant inférieures à j_{lim} . ($j < j_{lim}$).
- Pour la région de courant limite, les courbes V-t seront tracées à des densités de courant égales à j_{lim} . ($j = j_{lim}$).
- Pour la région de dépassement de courant, les courbes V-t seront tracées à des densités de courant supérieures à j_{lim} . ($j > j_{lim}$).

Les Figures III.8, III.9 et III.10 représente les chronopotentiogrammes dans les différentes régions par les deux membranes MEA et MEC, la densité de courant limite de ce système déterminée expérimentalement à partir des courbes I-V.

- Pour la région ohmique : ($j < j_{lim}$)

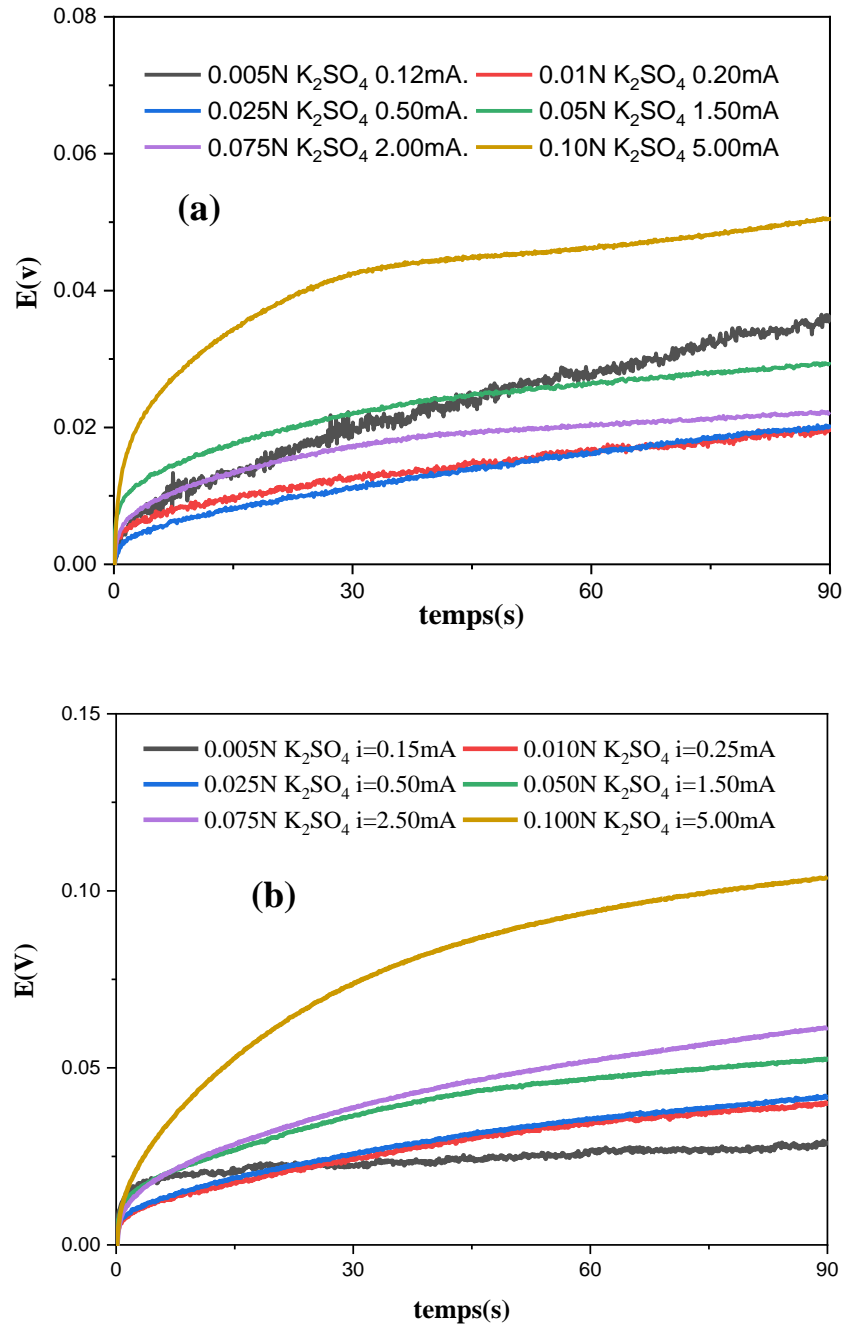
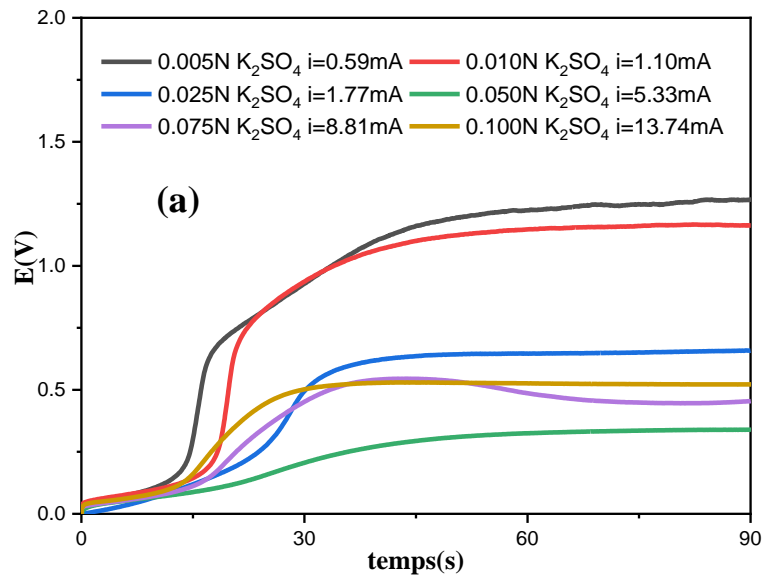


Figure III.10 : Courbes potentiel - temps (K_2SO_4) aux différentes densités de courants pour la région ohmique. (a) MEC ; (b) MEA.

On remarquant d'après la Figure III.10, pour la région ohmique, la courbe V-t est à les densités de courant en dessous de j_{lim} ne montrent aucun saut potentiel. Pour le courant inférieur de j_{lim} , la courbe potentiel-temps n'a pas de caractéristiques de temps de transition car la densité de courant appliquée est inférieure à la densité de courant limite (j_{lim}), à laquelle l'épuisement des ions près de la surface de la membrane se produit en conséquence d'une polarisation intense de la concentration. La différence de potentiel enregistrée est principalement associée à la chute ohmique provoquée par le système membrane/électrolyte, et la concentration de l'interface membranaire n'est pas nulle.

- Pour la région de courant limite, ($j = j_{lim}$):



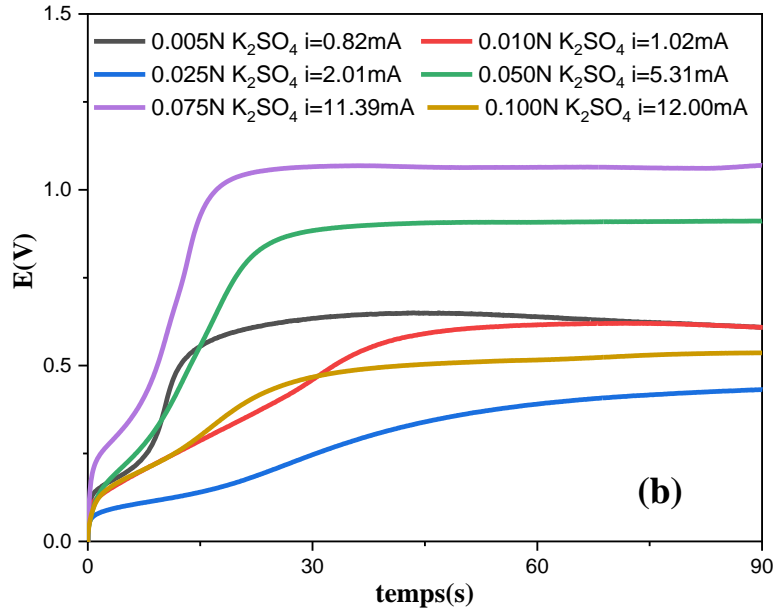


Figure III.11 : Courbes potentiel - temps (K_2SO_4) aux différentes densités de courants pour la région du courant limite. (a) MEC ;(b) MEA.

Pour la membrane cationique on distingue 2 compartiments pour les solutions diluées (5×10^{-3} à 10×10^{-3}) les potentiels sont supérieures de $100mV$, pour les solutions de fortes concentrations (25×10^{-3} à 100×10^{-3}) le potentiel est environ le $100mV$.

Pour la membrane anionique, quel que soit la concentration le potentiel a un comportement aléatoire.

À des courants égaux à j_{lim} (région de polarisation), les courbes montrent à un moment donné un léger point d'inflexion lié à l'augmentation de potentiel due à la formation d'un gradient de concentration à proximité de la membrane. Le temps nécessaire pour atteindre ce point est appelé le temps de transition, À ce moment, la concentration des contre-ions dans la solution près de la couche membranaire atteint des valeurs proches de zéro, ce qui provoque une forte augmentation de la résistance à laquelle sont confrontés les ions pour être transférés à travers la membrane.

- Pour la région supracritique. ($j > j_{lim}$) :

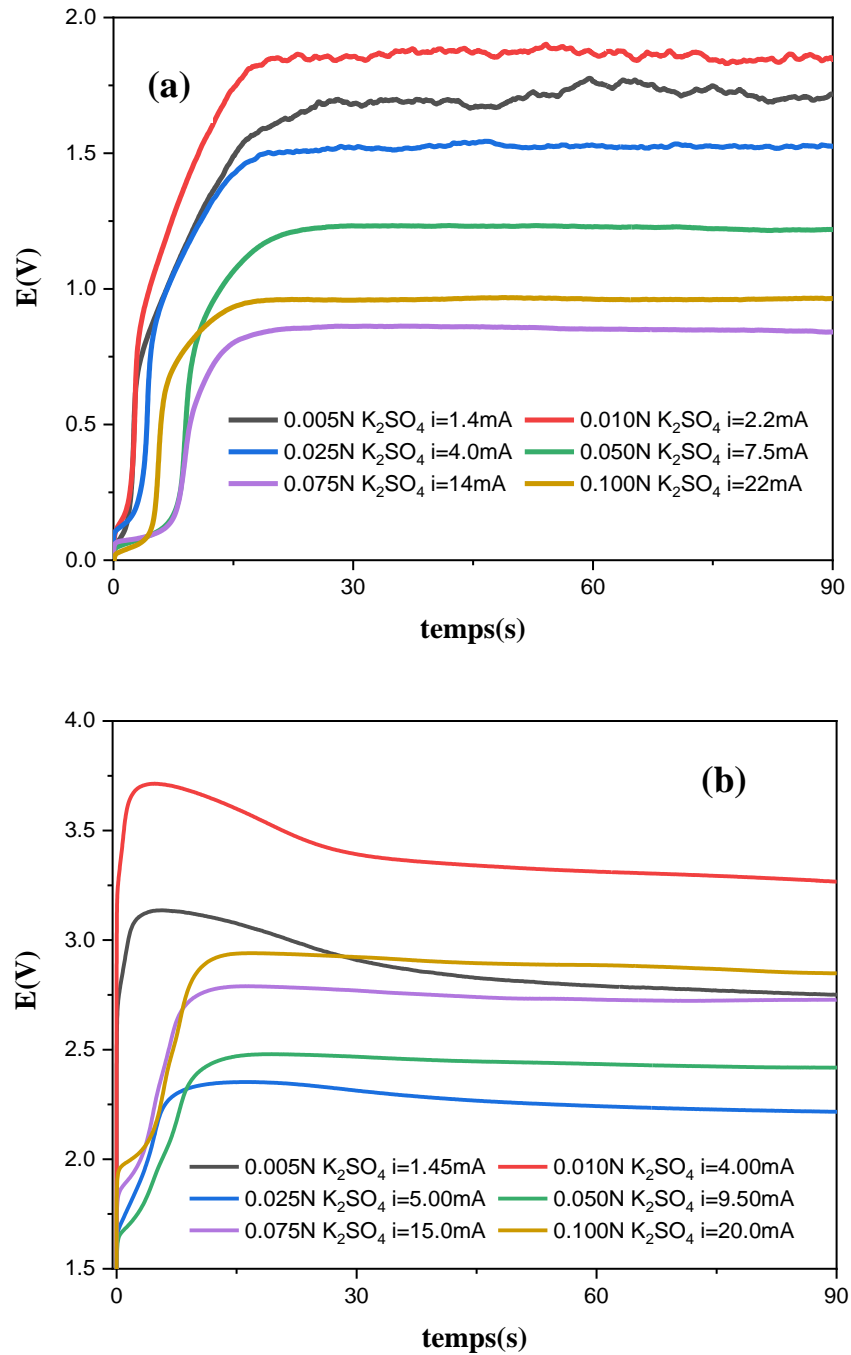


Figure III.12 : Courbes potentiel - temps (K_2SO_4) aux différentes densités de courants pour la région du supracritique. (a) MEC ; (b) MEA.

Plusieurs phénomènes se produisent dans la région supracritique comme l'*électroconvection* : provient de l'action du champ électrique sur les charges spatiales dans la solution et dans la membrane. Des expériences sur la suppression de la convection à proximité de la membrane à l'aide de filtres microporeux ont révélé qu'une telle convection ne peut pas être responsable de l'inflexion des courbes courant potentiel et pour le passage à travers la membrane de courant beaucoup plus importante que la valeur limite. Ou la *dissociation de l'eau* (a lieu dans une fine couche à l'interface de la membrane (~1 nm d'épaisseur) et se produit sous forme de réactions de transfert de protons entre les molécules d'eau et les groupes chargés de la membrane), *La convection gravitationnelle* (Due à la distribution hétérogène de la densité de solution (gradient de la densité), qui cause le mouvement du liquide par la force d'Archimède) [12].

A partir la Figures III.12, on observe que plus le courant supracritique augmente plus le temps de transition diminue, et dans la membrane anionique on observe un saut de potentiel entre 0 et $20\text{mA}/\text{cm}^2$ c'est phénomène due à la dissociation de la molécule d'eau, mais dans la membrane cationique on trouve des bruits entre le 20 et $90\text{mA}/\text{cm}^2$ c'est le phénomène d'électroconvection.

III.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est souvent utilisée pour caractériser une grande variété de phénomènes électrochimiques concernant l'état solide, les matériaux poreux, les membranes synthétiques et biologiques et les électrolytes liquides [22]. En outre, elle fournit des informations précieuses sur les caractéristiques fonctionnelles et structurelles des systèmes[23, 24]. Jusqu'à présent, les phénomènes de transport connus des systèmes MEI ont été principalement le fruit de travaux expérimentaux utilisant des courbes courant-tension. Cependant, des phénomènes de transport inconnus sont hors du champ d'étude par des courbes courant-tension. Ces phénomènes de transport complexes (c'est-à-dire l'électroconvection, la dissociation de l'eau, la fraction de la région conductrice et non conductrice des MIE, etc.)

doivent être compris par de nouvelles méthodes. Des études antérieures ont prouvé que la spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une technique non invasive pour caractériser :

- (i) les propriétés électriques des matériaux, les phénomènes électrochimiques et les observations structurales des membranes bipolaires [25-28],
- (ii) les membranes composites[29],
- (iii) les membranes échangeuse d'ions synthétiques [22-24]

Dans cette étude la technique GEIS (*galvano electrochemical impedance spectra*) a été utilisée, elle consiste à effectuer des mesures d'impédance en mode potentiostatique en appliquant un signal courant I sinusoïdale d'une amplitude de $30 \mu\text{A}$, choisi sur une région bien linéaire de la courbe I - V . La gamme de fréquences était comprise entre 130 KHz et 3 mHz. Les diagrammes de Nyquist sont tracés à des densités de courant choisies dans les régions : ohmique, limite et supracritique pour chacun des systèmes suivants :

- $0.05\text{N K}_2\text{SO}_4 / \text{MEC} / 0.05\text{N K}_2\text{SO}_4$.
- $0.05\text{N K}_2\text{SO}_4 / \text{MEA} / 0.05\text{N K}_2\text{SO}_4$

L'objectif étant la détermination du type de régime du système : transport des matières (diffusion ou migration) ou bien transport des charges.

- Région ohmique :

Dans la zone ohmique des deux membranes, les spectres de Nyquist présentés sur la Figure III.13 présentent la même allure ; deux boucles capacitives apparaissent, indiquant que le régime est de transfert de charge pure. Les premières boucles des deux membranes ont presque le même diamètre ; cela implique que la résistance de transfert de charge pour la membrane MEC est de même ordre de grandeur que celle de la membrane MEA. Le graphe révèle que la résistance de la solution en présence de la membrane cationique (MEC) est supérieure à celle

de la membrane MEA. Ceci peut être expliqué par la plus grande mobilité des ions en présence de la MEA.

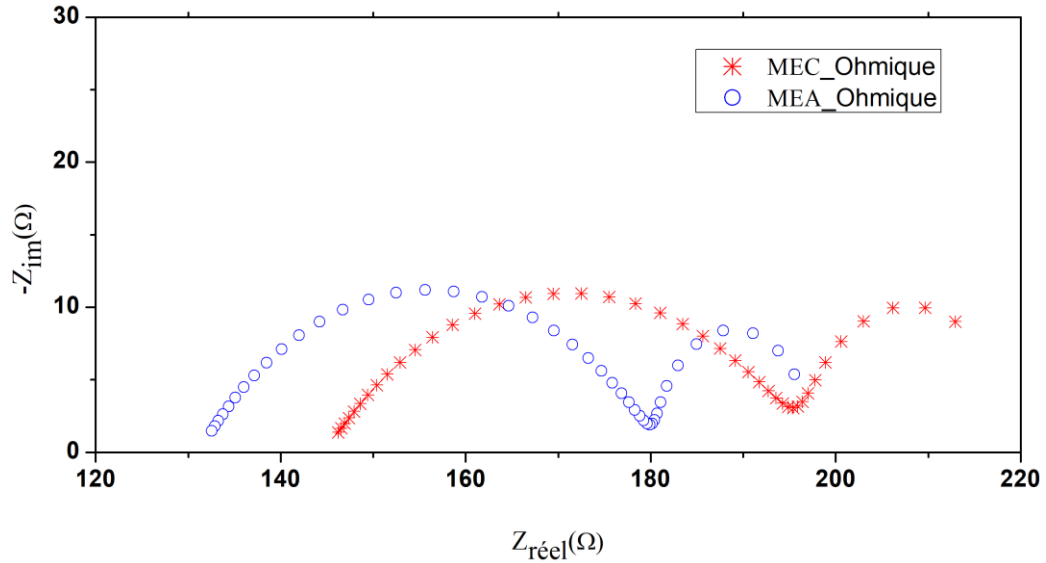


Figure III.13 : Spectroscopie électrochimique d'impédance dans $0.05N K_2SO_4$ région ohmique
(a) MEC ($j=1.5 mA$), (b) MEA ($j=1.4 mA$).

- Région de polarisation ou de densité de courant limite :

Dans ce cas, les diagrammes de Nyquist (Figure III.14) ne présentent pas la même allure ; pour la membrane anionique (MEA) le spectre présente deux boucles capacitives avec des diamètres presque identiques, alors que pour la membrane cationique (MEC), un arc de diffusion apparaît sur le côté droit des tracés (basses fréquences). Cet arc suit une pente de 45° aux fréquences moyennes (apparition de la résistance de Warburg) ; ce comportement peut être expliqué par une diminution de la concentration des espèces présentes à proximité de la membrane, il se crée une couche de diffusion. Ce processus reflète ainsi que les processus de diffusion se développent beaucoup plus lentement que la migration des ions.

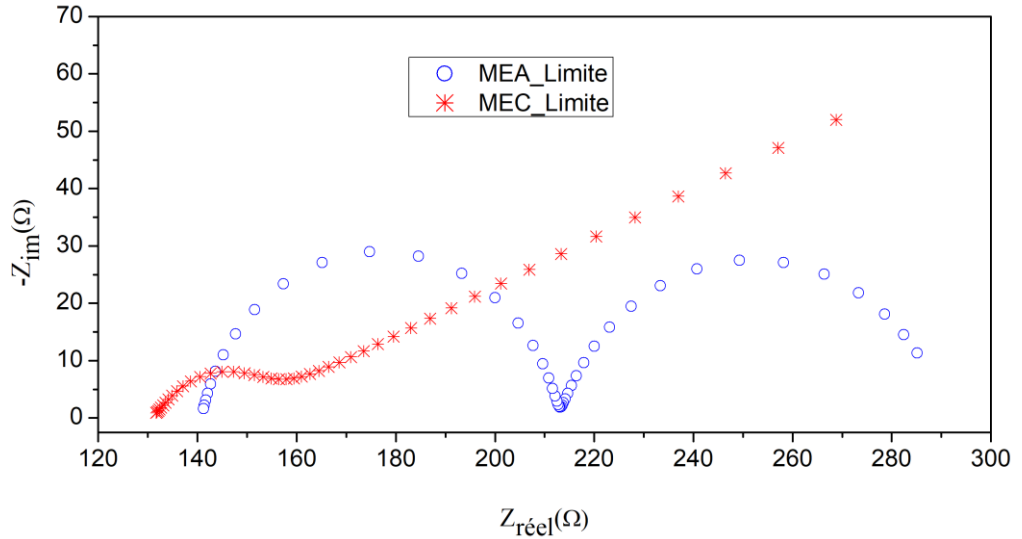


Figure III.14 : Spectroscopie électrochimique d'impédance dans $0.05N K_2SO_4$ région de polarisation. (a) MEC ($j=5.772mA$), (b) MEA ($j=5.935 mA$).

- Région supracritique :

Dans la région supracritique, les diagrammes de Nyquist de la Figure III.15 exhibent des comportements différents selon la nature de la membrane (anionique ou cationique) ; la membrane cationique présente deux boucles capacitives qui se chevauchent, suivie d'une boucle inductive (basses fréquences), avec le premier diamètre de la boucle (hautes fréquences) plus petit que celui de la deuxième boucle (moyennes fréquences). Tandis qu'avec la membrane anionique, nous constatons l'apparition de deux boucles capacitives qui se chevauchent aussi sans boucle inductive, avec un diamètre de la première boucle (hautes fréquences) plus grand que celui de la deuxième boucle (basses fréquences).

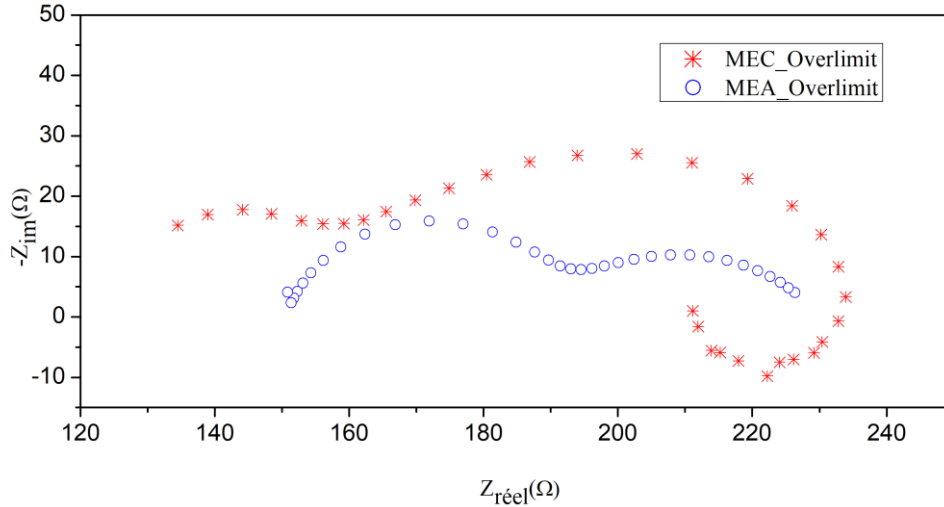


Figure III.15 : Spectroscopie électrochimique d'impédance dans $0.05N K_2SO_4$ région supracritique
(a) MEC ($j=10 mA$), (b) MEA ($j=12 mA$).

Dans les deux cas ; que ce soit pour la membrane anionique ou cationique, le chevauchement des boucles est attribué à la dissociation de l'eau. Kniaginichieva et al [30] en étudiant via les EIS les membranes échangeuses d'anions à des courants surlimitants ($j > j_{lim}$) a constaté que tous les arcs des tracés de Nyquist fusionnent à des densités de courant supérieures à $1.5 \times j_{lim}$. Dans ce cas, le transfert de courant à travers la membrane est porté par les ions produits de la dissociation de l'eau, de sorte que la limitation de diffusion n'est pas apparente dans les tracés comme c'était le cas pour la région de polarisation. L'apparition de la boucle inductive (basse fréquence) pour la membrane cationique est attribuée à l'adsorption de certaines espèces insolubles sur la paroi de la membrane. La formation d'espèces insolubles sur les membranes échangeuses de cations et d'anions se produit lorsque des densités de courant supérieures à la densité limite ($j > j_{lim}$) sont appliquées, entraînant la dissociation de l'eau et la formation consécutive de H^+ et de OH^- à leur surface. Dans notre cas la dissociation de l'eau se fait au niveau de la membrane échangeuse de cations (MEC), les protons ont tendance à traverser la membrane, tandis que les ions OH^- sont retenus à sa surface, ce qui augmente le pH local. Ces ions OH^- peuvent réagir avec les ions métalliques et former principalement des hydroxydes et des oxydes qui adhèrent à la structure de la membrane. [31]

Conclusion générale :

Dans ce mémoire de Master nous nous sommes intéressés à la caractérisation électrochimique de deux membranes échangeuse d'ions, une membrane échangeuse d'ions anionique (MEA) et une membrane échangeuse d'ions cationiques (MEC).

L'objectif est d'étudier la combinaison des propriétés des solutions d'électrolytiques et leurs effets sur les phénomènes de polarisation de concentration, en particulier sur la densité de courant limite et la résistance de la région ohmique. Plusieurs paramètres ont été étudiés ; effet de la concentration de l'électrolyte, nature du co-ion et du contre-ion. Les techniques électrochimiques utilisées pour ses investigations sont : la galvanodynamique (courbe courant-potentiel), la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les principaux résultats obtenus lors de cette étude sont récapitulés dans les points suivants :

- Le tracé des courbes I-V, nous a permis de discriminer les différentes régions ou régimes se déroulant à l'interface membrane/électrolyte, ainsi toutes les courbes présentent la même allure, où on a pu distinguer clairement la région ohmique, de la région plateau, de la région supracritique. Ce qui nous a permis de calculer la densité de courant limite pour chaque cas étudié.
- La densité de courant limite augmente linéairement en fonction de la concentration de K_2SO_4 et ceci quelle que soit la membrane. Les pentes de la zone ohmique et la zone de plateau de polarisation aussi augmentent linéairement avec la concentration de l'électrolyte et leurs pentes sont directement liées aux conductivités molaires équivalentes.
- La nature des contre-ions influe considérablement sur les courbes V-I de chacune des deux membranes.

- L'effet du co-ion sur la membrane anionique n'est pas remarquable, par contre sur la membrane cationique l'effet du co-ion est considérable, particulièrement sur la région ohmique.
- L'étude chronopotentiométrie nous a permis de connaître l'effet du temps de transition τ sur les trois régions de la courbe courant-potentiel, dans la région ohmique le temps de transition n'est pas clair, alors que dans la région du plateau de polarisation (courant limite) et la région supracritique ; on observe un saut de potentiel due à l'effet de temps de transition. Plusieurs phénomènes se produisent dans la région supracritique, qui peuvent être associés soit à la dissociation de l'eau, soit à un phénomène d'électroconvection.
- La spectroscopie électrochimique d'impédance, nous a permis d'identifier les différents régimes inhérents à chaque région :
 - Région ohmique : le régime est de transfert de charge pour les deux membranes.
 - Région de densité de courant limite : le régime est de transfert de charge pur pour la membrane MEA, alors qu'il est mixte pour la membrane MEC, régime de transfert de charge suivie d'un régime de transport de matière (diffusionnel).
 - Région supracritique : le régime est toujours de transfert de charge pur pour la membrane MEA, même si la cinétique est différente ; alors qu'on constate un comportement inductif pour la membrane MEC, attribué à l'adsorption d'une espèce sur la surface de la membrane, d'après la littérature ces espèces peuvent être des oxydes ou des hydroxydes formés à partir des hydroxydes (produits de dissociation de l'eau). La formation de précipités est due à une plus faible teneur en eau, et plus la teneur en eau est faible, plus la conductivité de la membrane est faible, ce qui conduit à des interstices conducteurs plus petits et à une mobilité ionique plus faible à travers la membrane.

En combinant toutes les techniques utilisés, et à la lumière des résultats trouvés, il ressort de cette étude que la membrane échangeuse d'anions présente une conductivité supérieure à celle de la membrane échangeuse de cations, et donc une mobilité ionique plus grande.

Ce travail offre plusieurs perspectives :

- ✓ L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur les courbes (I-V).
- ✓ L'effet de pH sur les membranes échangeuses d'ions.
- ✓ Changement des électrolytes pour l'étude de l'effet du contre ions dans le cas de la membrane anionique MEA.

Références:

1. Seno, M., et al., *Handbook of separation science*. Kyoritsu Shuppan Co., Tokyo, Japan, 1993.
2. Huang, T.C. and J.K. Wang, *Selective transport of metal ions through cation exchange membrane in the presence of a complexing agent*. Industrial & engineering chemistry research, 1993. **32**(1): p. 133-139.
3. Nagarale, R., et al., *Preparation and electrochemical characterizations of cation-exchange membranes with different functional groups*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **251**(1-3): p. 133-140.
4. Vallejo, E., et al., *Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H^+/Mz^+ by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane*. Journal of Membrane Science, 1999. **160**(1): p. 127-137.
5. Yasuda, A., et al., *Electrochemical characteristics of the planar electrochemical carbon monoxide sensor with a perfluorosulfonate ionomer film*. Solid State Ionics, 1990. **40**: p. 476-479.
6. Matsue, T., U. Akiba, and T. Osa, *Regioselective electrode system with a poly (perfluoro sulfonic acid)-coated electrode based on cyclodextrin complexation*. Analytical Chemistry, 1986. **58**(9): p. 2096-2097.
7. Gärtner, R., et al., *Regeneration of mixed solvent by electrodialysis: selective removal of chloride and sulfate*. Journal of Membrane Science, 2005. **250**(1-2): p. 113-133.
8. Noble, R.D. and S.A. Stern, *Membrane separations technology: principles and applications*1995: Elsevier.
9. Mulder, M. and J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*1996: Springer science & business media.
10. Andreeva, M., *Impact of surface properties of cation-exchange membranes on the formation of Ca^{2+} and Mg^{2+} containing scales during electrodialysis of their aqueous solutions*, 2017, Université Paris-Est; Kuban State agrarian university.
11. Berezina, N., et al., *Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure*. Advances in Colloid and Interface Science, 2008. **139**(1-2): p. 3-28.
12. Strathmann, H., *Ion-exchange membrane processes in water treatment*. Sustainability Science and Engineering, 2010. **2**: p. 141-199.
13. Baker, R.W., *Membrane technology and applications*2012: John Wiley & Sons.
14. Ran, J., et al., *Ion exchange membranes: New developments and applications*. Journal of Membrane Science, 2017. **522**: p. 267-291.

15. Hong, J.G., et al., *Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review*. Journal of Membrane Science, 2015. **486**: p. 71-88.
16. Veerman, J., et al., *Reverse electrodialysis: evaluation of suitable electrode systems*. Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**: p. 1461-1474.
17. Zerdoumi, R., K. Oulmi, and K.-E. Bouhidel, *The effect of the borate/boric acid buffer on the transfer of potassium counter-ion through a cation-exchange membrane: current-voltage characteristics*. Desalination and Water Treatment, 2013. **51**(31-33): p. 6179-6183.
18. Strathmann, H., *Electrodialysis and its application in the chemical process industry*. Separation and Purification methods, 1985. **14**(1): p. 41-66.
19. Gally, C., et al., *Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values*. Separation and Purification Technology, 2020. **238**: p. 116421.
20. Barros, K.S., et al., *Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique*. Advances in Colloid and Interface Science, 2021. **293**: p. 102439.
21. Jorcin, J.-B., *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*, 2007, Toulouse, INPT.
22. Coster, H.G., T.C. Chilcott, and A.C. Coster, *Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1996. **40**(2): p. 79-98.
23. Alcaraz, A., et al., *AC impedance spectra of bipolar membranes: an experimental study*. Journal of Membrane Science, 1998. **150**(1): p. 43-56.
24. Park, J.-S., et al., *Characterization of BSA-fouling of ion-exchange membrane systems using a subtraction technique for lumped data*. Journal of Membrane Science, 2005. **246**(2): p. 137-144.
25. Jonsson, G. and C. Boesen, *Synthetic Membrane Processes*, 1984, Academic Press, Inc., Orlando.
26. Lee, H.-J., S.-H. Moon, and S.-P. Tsai, *Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solution containing humate*. Separation and Purification Technology, 2002. **27**(2): p. 89-95.
27. Marshall, A., P. Munro, and G. Trägårdh, *The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: a literature review*. Desalination, 1993. **91**(1): p. 65-108.

28. Park, J.-S., H.-J. Lee, and S.-H. Moon, *Determination of an optimum frequency of square wave power for fouling mitigation in desalting electro dialysis in the presence of humate*. Separation and Purification Technology, 2003. **30**(2): p. 101-112.
29. Lee, H.-J., et al., *Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electro dialysis*. Journal of Membrane Science, 2002. **203**(1-2): p. 115-126.
30. Kniaginicheva, E., et al., *Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy*. Journal of Membrane Science, 2015. **496**: p. 78-83.
31. Marder, L., et al., *Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane*. Desalination, 2009. **249**(1): p. 348-352.

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو التوصيف الكهروكيميائي لغشاء التبادل الأيوني؛ تركيز دراستنا على غشاء أنيوني وغشاء كاتيوني. سمحت لنا التقنيات الكهروكيميائية الثابتة والعابرة؛ بدراسة تأثير تركيز الالكتروليت، وتأثير الأيونات المشتركة وتأثير الأيونات المضادة. سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها بتحديد مختلف الأنظمة التي تحدث على واجهة غشاء/الكتروليت. وكذا مقارنة الموصلية الأيونية لكل غشاء، أظهرت النتائج أن الغشاء الأنيوني لديه موصلية أفضل.

الكلمات المفتاحية: غشاء التبادل الأيوني؛ غشاء التبادل الكاتيوني؛ غشاء التبادل الأنيوني؛ قياس الجهد الزمني؛ مقاومة التحليل الطيفي الكهروكيميائي.

Abstract:

The main objective of this work is the electrochemical characterization of an ion exchange membrane. Our study focuses on an anionic membrane and a cationic membrane. Steady and transient electrochemical techniques, were used to study the electrolyte concentration effect, the co-ion and the counter-ion effect. Obtained results enabled us to identify the different regimes occurring at the membrane/electrolyte interface. We also compared the ionic conductivities of each membrane, and the results show that the anionic membrane has better conductivity.

Keywords: ion exchange membrane, cationic exchange membrane, anionic exchange membrane, Chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy.

Résumé :

Ce travail a pour objectif principal, la caractérisation électrochimique d'une membrane échangeuses d'ions ; notre étude se focalise sur une membrane anionique et une membrane cationique. Les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires nous ont permis d'étudier : l'effet de la concentration de l'électrolyte, l'effet du co-ion et l'effet des contre-ions. Les résultats obtenus nous ont permis d'identifier les différents régimes se passant au niveau de l'interface membrane/électrolyte. Nous avons également comparé les conductivités ioniques de chaque membrane, les résultats ont montré que la membrane anionique a une meilleure conductivité.

Mots clés : membrane échangeuse d'ion, membrane échangeuse cationique, membrane échangeuse d'anions, chronopotentiométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique